

**Kinetische Untersuchungen an Triphenyl-
carbeniumionen mit Hilfe von Relaxationsverfahren
und NMR-Spektroskopie**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Hans Blumenstock
aus Nürnberg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Kinetische Untersuchungen an Triphenyl-
carbeniumionen mit Hilfe von Relaxationsverfahren
und NMR-Spektroskopie**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Hans Blumenstock
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

06.07.1981

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. F. L. Dickert
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. W. Jaenicke

וּפָנִיתִי אֵלַי בְּכָל־מַעֲשֵׂי שִׁדְעֵי דִי וּבְאֵמֶל שְׂגָמֹלְתִי לַעֲשׂוֹת
וְהָיָה כָּל־כֶּבֶל וְרַעֲיַת רוּחַ וְאֵין יִתְרוֹן פֶּתַח הַשָּׁמַיִם:

Die vorliegende Arbeit wurde mit ein-
jähriger Unterbrechung aufgrund eines
Pharmaziestudiums von Mai 1977 bis
August 1980 am Institut für Physika-
lische Chemie der Universität Erlangen-
Nürnberg durchgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Jaenicke
bin ich für die freundliche Auf-
nahme in das Institut für Physi-
kalische und Theoretische Chemie
der Universität Erlangen zu Dank
verpflichtet.

Für die Themastellung und für vie-
le anregende Diskussionen und Rat-
schläge, die weit über das übliche
Maß hinausgingen, möchte ich Herrn
Professor Dr. F. L. Dickert herz-
lich danken.

Bedanken möchte ich mich auch bei
Fräulein Petra Schlaugat, Herrn
cand. chem. Helmut Fackler und
besonders bei Herrn Dipl.-Chem.
Siegward Hellmann für ihre Hilfe
und Gesprächsbereitschaft, die
zum Gelingen der Arbeit beitrug.

Der Deutschen Forschungsgemein-
schaft gilt mein Dank für die
Bereitstellung von Personal- und
Sachmitteln.

Inhaltsverzeichnis

I.	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	6
II.	<u>Leitfähigkeitsmessungen</u>	
II.1.	Definitionen und Grundlagen	8
II.2.	Leitfähigkeitsmessungen an Trityltrifluoracetat, Trifluoressigsäure sowie an deren Mischungen in Acetonitril	9
II.3.	Leitfähigkeitsmessungen an Trityltrifluoracetat, Trifluoressigsäure sowie an deren Mischungen in Dimethylformamid	14
II.4.	Einfluß des Hexamethylphosphorsäuretriamids auf die Leitfähigkeit von Tritylverbindungen in Methylenchlorid und Acetonitril	19
III.	<u>Kernresonanzmessungen</u>	
III.1.	Kernresonanzspektroskopie und Kinetik	23
III.2.	Das System Trityltrifluoracetat in Acetonitril unter Zugabe von Trifluoressigsäure sowie Natrium-, Kalium- und Silbertrifluoracetat	29
III.3.	¹⁹ F-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Gemischen von Trityltrifluoracetat und Trifluoressigsäure in Dimethylformamid	39
III.4.	NMR-Untersuchungen zur Kinetik parasubstituierter Trityltrifluoracetate	42
IV.	<u>Drucksprungmessungen</u>	
IV.1.	Relaxation und Drucksprungmethode	46
IV.2.	Drucksprungmessungen an Trityltrifluoracetaten in Acetonitril und Dimethylformamid	52

V.	<u>HMO-Rechnungen am Tritylsystem</u>	
V.1.	Störungsrechnung für das HMO-Modell	60
V.2.	Ergebnisse der Rechnungen am Trityl- carbeniumion	64
VI.	<u>Diskussion</u>	71
VII.	<u>Experimenteller Teil</u>	
VII.1.	Allgemeine Arbeitsmethoden	82
VII.2.	Trocknungsmittel	82
VII.3.	Lösungsmittel	84
VII.4.	Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen	86
VII.5.	Meßmethode Kernresonanzspektroskopie	90
VII.6.	Meßmethode Drucksprung	94
VII.7.	Präparative Arbeiten	96
VIII.	<u>Zusammenfassung</u>	110
IX.	<u>Literaturverzeichnis</u>	114
	Lebenslauf	120

I. Einleitung und Problemstellung

Untersuchungen zur Bildung von Carbokationen sind von großem Interesse, da derartige ionische Zwischenstufen in der organischen Chemie bei einer Vielzahl von Reaktionen eine beträchtliche Rolle spielen. So werden sie zum Beispiel bei Substitutionen nach dem S_N1 -Mechanismus oder Umsetzungen vom Friedel-Crafts-Typ im Reaktionsablauf angenommen.

Durch gezielte kinetische Untersuchungen an hierfür geeigneten Modellsystemen sollen tiefere Einsichten in allgemeine Reaktionsabläufe von Carbokationen erhalten werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden hierfür Tritylkationen ausgewählt, deren Existenz schon im Jahre 1902 von P. Walden [1] erkannt wurde. Er konnte durch Leitfähigkeitsmessungen nachweisen, daß beim Lösen des farblosen Ionogens Tritylchlorid in flüchtigem Schwefeldioxid das gelb gefärbte Triphenylcarbeniumion entsteht, das den elektrischen Strom leitet. Erst sehr viel später bewies Hantzsch [2] durch kryoskopische Messungen und UV-spektroskopische Untersuchungen, daß das gleiche Carbeniumion auch aus dem Triphenylcarbinol in konzentrierter Schwefelsäure entsteht. Die Möglichkeit, diese Solvationseffekte im sauren Milieu in Form der "Supersäuren" oder "Magischen Säuren" [3] für die Bildung weniger stabiler Carbokationen auszunützen, ist besonders für organisch arbeitende Chemiker von Interesse.

Die große Anzahl der verschiedensten Tritylverbindungen ist vor allem in thermodynamischer Hinsicht [4] umfassend studiert worden, wofür man die UV-

und NMR-Spektroskopie, aber auch elektrochemische Untersuchungsmethoden einsetzte.

Gründe für die Stabilität von Carbeniumionen lassen sich aber nur detailliert aus kinetischen Messungen gewinnen. So kann geklärt werden, ob die Bildung von Carbeniumionen auf eine Zunahme der Dissoziationsgeschwindigkeit des Ionogens oder die Verminderung der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante der Ionen zurückzuführen ist.

Kinetische Messungen sind zwar in großer Zahl veröffentlicht worden, aber vorwiegend nur im langsamen Zeitbereich [5] mit so stabilen Carbeniumionen wie Kristallviolett und Malachitgrün.

In neuerer Zeit wurden von H. Kessler Untersuchungen im Zeitbereich der schnellen Kinetik an substituierten Tritylkationen mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie [6] durchgeführt. An diesen Systemen erfolgte jedoch keine vollständige kinetische Analyse, da die Geschwindigkeitskonstanten für die Rekombination der Ionen nicht angegeben wurden. Zum anderen versagt die kinetische Aussagekraft der Kernresonanzspektroskopie, wenn sich das Gleichgewicht stark auf die dissoziierte oder undissoziierte Seite verschiebt. In diesem Fall sind die Relaxationsverfahren vorzuziehen, über deren Anwendung auf diesem Gebiet jedoch fast keine Literaturangaben zu finden sind. Nur von V. Gutmann wurde das System Tritylchlorid in Acetonitril unter Zugabe von Aluminiumchlorid [7] mit dem Temperatursprungverfahren untersucht. Die Interpretation der erhaltenen Ergebnisse ist aber äußerst schwierig, da für das Aluminiumchlorid sehr komplexe Gleichgewichte vorliegen.

In der vorliegenden Arbeit wird nun versucht, das kinetische Verhalten von nur schwach dissoziierten

Ionogenen des Tritylsystems durch eine Kombination von NMR-Spektroskopie und der Drucksprungtechnik aufzuklären. Als Modellsubstanzen wurden das Trityltrifluoracetat sowie dessen Substitutionsprodukte ausgewählt. Das Trifluoracetatanion ist für derartige Untersuchungen besonders geeignet, da es nur wenig basisch ist und die ^{19}F -NMR-Spektroskopie auch das Vermessen kleiner Konzentrationen ohne Beeinträchtigung durch Lösungsmittelbanden gestattet.

II. Leitfähigkeitsmessungen

II.1 Definitionen und Grundlagen

Der Widerstand R einer Elektrolytlösung hängt von der Geometrie der Elektroden, dem Abstand l sowie ihrer Fläche A und vom spezifischen Widerstand ϱ der Lösung ab:

$$R = \varrho \frac{l}{A} = \varrho Z \quad (\text{II.1.1})$$

Statt des Widerstandes R wird bei Elektrolytlösungen meist der Reziprokwert, die Leitfähigkeit L , gemessen. Entsprechend heißt ϱ^{-1} die spezifische Leitfähigkeit. In der Praxis werden die geometrischen Abmessungen nicht direkt ermittelt. Vielmehr wird die Leitfähigkeit von Kaliumchloridlösungen mit bekannter spezifischer Leitfähigkeit [8] bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und nach Gleichung (II.1.1) die sogenannte Zellkonstante Z berechnet.

Die spezifische Leitfähigkeit κ einer Elektrolytlösung ist eine Funktion der Ionenkonzen-

tration c_i , der Ladungen z_i und der Beweglichkeiten u_i der Ionen.

$$\kappa = \sum_i c_i |z_i e| u_i \quad (\text{II.1.2})$$

Dabei ist e die Elementarladung.

Zweckmäßigerweise führt man die sogenannte Äquivalentleitfähigkeit ein, den Quotienten aus spezifischer Leitfähigkeit und Äquivalentkonzentration:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (\text{II.1.3})$$

Bei nicht allzu großen Konzentrationen erhält man für starke Elektrolyte bei der Auftragung der Äquivalentleitfähigkeit gegen die Wurzel der Konzentration näherungsweise eine Gerade. Durch Extrapolation auf die Konzentration Null kann die Äquivalentleitfähigkeit Λ^∞ bei unendlicher Verdünnung ermittelt werden, die sich additiv aus den Ionenäquivalentleitfähigkeiten λ_i^∞ für Kation und Anion zusammensetzt.

Eine entsprechende Extrapolation ist für schwache Elektrolyte praktisch unmöglich, da die Äquivalentleitfähigkeit Λ erst bei starker Verdünnung steil ansteigt.

II.2. Leitfähigkeitsmessungen an Trityltrifluoracetat, Trifluoressigsäure sowie an deren Mischungen in Acetonitril

Um eine qualitative Aussage über die Disso-

ziation des Trityltrifluoracetats in Acetonitril zu gewinnen, wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Gleichzeitig war von Interesse, wie sich die Leitfähigkeit dieser Lösung bei Zugabe von Trifluoressigsäure verändert.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 1 dargestellt. Die spezifische Leitfähigkeit der 0,21 M Trityltrifluoracetatlösung in Acetonitril beträgt $5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und weist auf eine geringe Dissoziation hin. Durch Zugabe von Trifluoressigsäure nimmt die spezifische Leitfähigkeit zu, um schließlich bei etwa äquimolarem Verhältnis zwischen Ester und Säure auf den zehnfachen Wert des reinen Esters anzusteigen.

Um den Einfluß der Trifluoressigsäure zu deuten, wurde die spezifische Leitfähigkeit der reinen Säure eingetragen. Zusätzlich ist in Abb. 2 die Äquivalentleitfähigkeit der Säure als Funktion der Wurzel aus der Konzentration dargestellt. Die entsprechenden Meßwerte sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

In Abb. 1 erkennt man, daß bei gleichen Konzentrationen die Säure deutlich schwächer dissoziiert ist als der Ester. Die Äquivalentleitfähigkeit zeigt das Bild einer extrem schwachen, praktisch undissoziierten Säure. Daraus ist zu folgern, daß durch die Wechselwirkung zwischen Säure und Ester entweder partiell das Tritylcarbeniumion gebildet wird oder das Ionogen Trityltrifluoracetat als Brønstedtbase zu einer Dissoziation der Säure führt.



Abb. 1: Spezifische Leitfähigkeit von 0,21M Trityltri-fluoroacetat in Acetonitril bei Zugabe von Tri-fluoroessigsäure (O). Zum Vergleich reine Tri-fluoroessigsäure in Acetonitril (Δ), beide Mes-sungen bei 25°C.

Tabelle 1: Äquivalentleitfähigkeit von Trifluor-
essigsäure in Acetonitril bei 25°C

$\Lambda \left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{Mol}} \right]$	$c \left[\text{M} \right]$	$c^{1/2} \left[\text{M}^{1/2} \right]$
2,29	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
1,65	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
0,77	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
0,63	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
0,40	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$
0,24	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
0,14	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
0,08	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$
0,06	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$

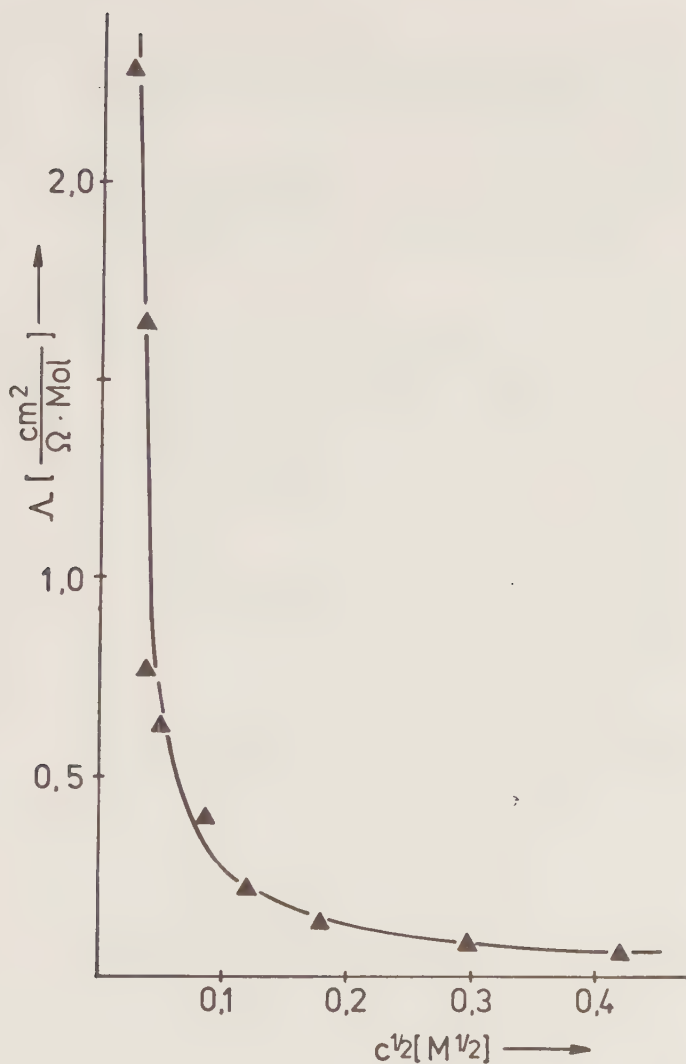


Abb. 2: Äquivalentleitfähigkeit Λ für Trifluoressigsäure in Acetonitril als Funktion der Wurzel der Konzentration bei 25°C.

II.3. Leitfähigkeitsmessungen an Trityltrifluoracetat, Trifluoressigsäure sowie an deren Mischungen in Dimethylformamid

Von Interesse ist nun, ob für das Gemisch aus Trityltrifluoracetat und Trifluoressigsäure und die Einzelkomponenten auch in einem Lösungsmittel größerer Donizität [9] ein ähnliches Leitfähigkeitsverhalten wie in Acetonitril zu beobachten ist.

Ebenso wie beim vorhergehenden System wurde in Abb. 4 die spezifische Leitfähigkeit des Esters bei Zugabe von Trifluoressigsäure dargestellt. Um die Leitfähigkeitskurve verstehen zu können, ist wiederum die Kenntnis der spezifischen Leitfähigkeiten der Einzelkomponenten Ester und Säure erforderlich.

Die graphische Darstellung in Abb. 4 läßt erkennen, daß im Gegensatz zu den Messungen in Acetonitril die Säure stärker dissoziiert ist als der Ester.

Die Äquivalentleitfähigkeit der Trifluoressigsäure in Dimethylformamid ist in Abb. 3 gegen die Wurzel aus der Gesamtkonzentration aufgetragen, die zugehörigen Meßwerte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Verglichen mit dem Verhalten der Trifluoressigsäure in Acetonitril (Abb. 2) ist die Äquivalentleitfähigkeit in Dimethylformamid etwa um den Faktor zehn größer. Daraus kann auf eine nicht vernachlässigbare Dissoziation geschlossen werden. Die Säure ist qualitativ als schwach bis mittelstark einzustufen.

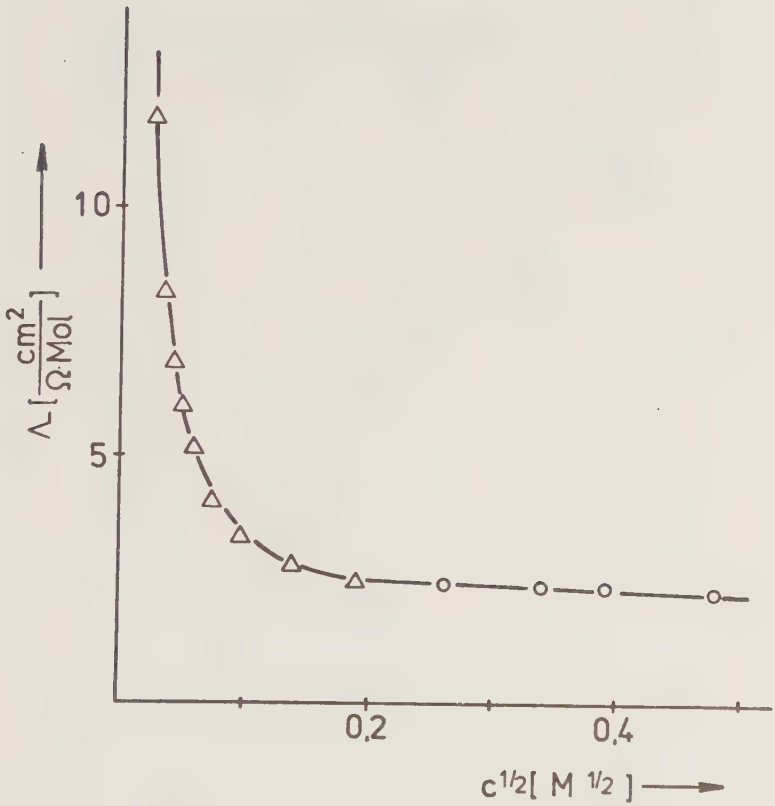


Abb. 3: Äquivalentleitfähigkeit Λ für Trifluor-
essigsäure in Dimethylformamid als Funktion
der Wurzel der Konzentration bei 25°C .
Die unterschiedlichen Symbole entsprechen
zwei voneinander unabhängigen Messungen.

Tabelle 2: Äquivalentleitfähigkeit von Trifluor-
essigsäure in Dimethylformamid bei 25°C

$\Lambda \left[\frac{\text{cm}^2}{\sqrt{2}\text{Mol}} \right]$	$c \left[\text{M} \right]$	$c^{1/2} \left[\text{M}^{1/2} \right]$
11,9	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
8,3	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
6,9	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$
6,0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
5,2	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
4,1	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$
3,4	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$
2,9	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
2,5	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$
2,4	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$
2,4	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$
2,3	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$
2,2	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$

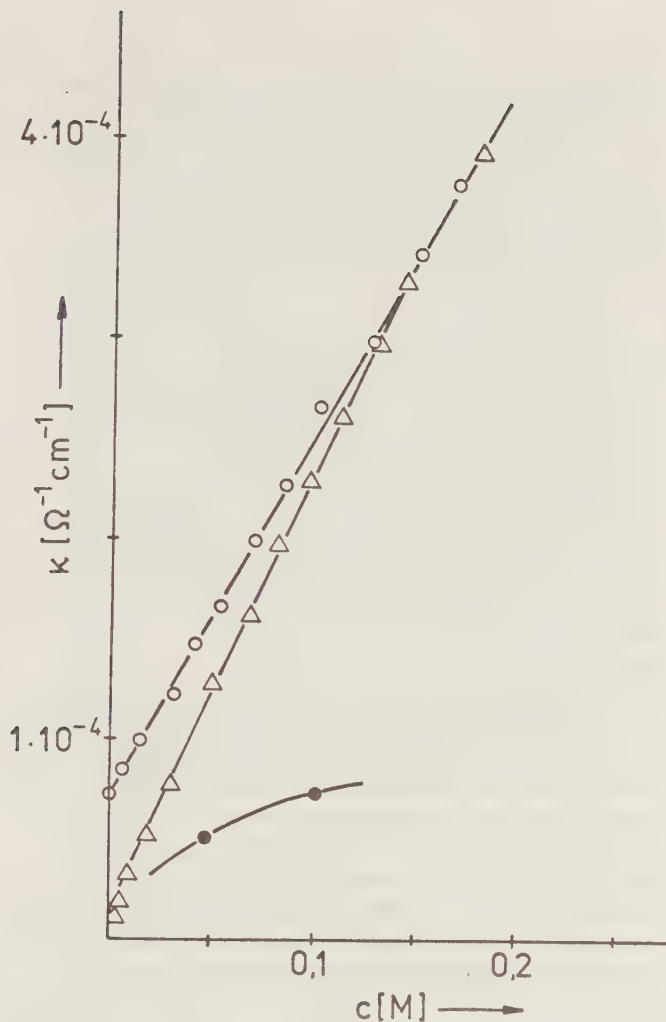


Abb. 4: Spezifische Leitfähigkeit von 0,1M Trityltrifluoracetat in Dimethylformamid bei Zugabe von Trifluoressigsäure (O). Zum Vergleich jeweils reine Trifluoressigsäure (Δ) und reines Trityltrifluoracetat (●) in Dimethylformamid; alle Messungen bei 25°C.

Leitfähigkeitsmessungen [10] verschiedener Elektrolyte in Dimethylformamid, wie z.B. Chlorwasserstoff, ergaben für das Wasserstoffion keine so stark von anderen Kationen abweichende Beweglichkeit wie in Wasser oder niederen Alkoholen, was auf einen normalen Transportmechanismus hindeutet. Jedoch ist in Dimethylformamid Chlorwasserstoff deutlich stärker dissoziiert als Trifluoressigsäure. Gibt man Trifluoressigsäure zu dem in Dimethylformamid gelösten Ester, so erhöht sich die spezifische Leitfähigkeit. Bei der Trifluoressigsäurekonzentration von 0,15 M ist die spezifische Leitfähigkeit der reinen Säure und der Summe der beiden Komponenten Ester und Säure identisch. Dieses in Abb.4 gezeigte Verhalten wird qualitativ verständlich, wenn man annimmt, daß die Trifluoressigsäure die Dissoziation des Esters über das gemeinsame Anion zurückdrängt.

Im aprotischen Lösungsmittel Dimethylformamid sind die Ionenäquivalentleitfähigkeiten für das kleine Wasserstoffion und das sehr viel größere Tetrabutylammoniumion bei unendlicher Verdünnung von vergleichbarer Größe [11]. Dieser Befund sollte auch für das Tritylkation Gültigkeit besitzen. Folglich liefern das Tritylkation und das Wasserstoffion bei gleicher Ladung und gleicher Konzentration vergleichbare Beiträge zur spezifischen Leitfähigkeit.

Aus der spezifischen Leitfähigkeit der reinen Säure und des reinen Esters folgt somit, daß die Dissoziationskonstante der Säure etwa um

den Faktor zehn größer ist als die des Esters. Quantitative Rechnungen ergeben mit diesem Wert und zum Beispiel einem Säure-Ester-Verhältnis von 2:1, daß sich die Konzentration der dissoziierten Trifluoressigsäure bis auf etwa 2,5% der Ionenkonzentration des Gemisches genähert hat, wohingegen bei einem Verhältnis von 1:4 erst ungefähr 77% der Ionenkonzentration des Gemisches erreicht sind.

Die quantitative Übereinstimmung der spezifischen Leitfähigkeiten von Säure und Säure-Ionogen-Gemischen ist jedoch besser als man erwarten würde. Deshalb ist anzunehmen, daß noch andere Gleichgewichte einen geringfügigen Einfluß auf die vorliegenden Ionenkonzentrationen ausüben. Außerdem könnte es sein, daß hier die Carbeniumionen in geringem Ausmaß mit den Lösungsmittelmolekülen 1:1-Addukte [12] bilden, da die Lösungen deutlich blasser erscheinen als beim Acetonitril.

II.4. Einfluß des Hexamethylphosphorsäuretriamids auf die Leitfähigkeit von Tritylverbindungen in Methylenchlorid und Acetonitril

Nachdem der Einfluß eines schwachen und mittelstarken Donators wie Acetonitril und Dimethylformamid auf die Leitfähigkeit von Tritylverbindungen untersucht worden war, erschien es interessant, auch einen so starken Donator wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) in die Untersuchung mit einzubeziehen.

Wie in Abb. 5 dargestellt, unterscheiden sich die spezifischen Leitfähigkeiten von Trityltrifluoracetat in Acetonitril und Methylenchlorid bei Zugabe von HMPT etwa um den Faktor zehn.



Abb. 5: Vergleichende Leitfähigkeitsmessungen von Tritylverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln unter Zugabe von HMPT bei 25°C.

- 0,14mmol 4,4',4''-Trianisylmethylchlorid in CH_2Cl_2
- Δ 0,15mmol Trityltrifluoracetat in CH_3CN
- 0,14mmol Trityltrifluoracetat in CH_2Cl_2

(alle Lösungen 0,14M)

Dabei ist eine Entfärbung der Lösungen zu beobachten. Das Verschwinden der Tritylcarbeniumionen, kenntlich an den nunmehr farblosen Lösungen, kann nur der Bildung eines 1:1-Komplexes zwischen dem Carbeniumion und dem starken Donator HMPT zugeschrieben werden. Dabei geht die π -Ladungsdelokalisierung verloren und es entsteht ein tetravalentes Carboniumion mit einem sp^3 -hybridisierten zentralen Kohlenstoffatom. Die unterschiedlichen Leitfähigkeiten in den Lösungsmitteln Acetonitril und Methylenchlorid lassen sich aufgrund der Dielektrizitätskonstanten verstehen. Die kleine Dielektrizitätskonstante des Methylenchlorids begünstigt die Ionenassoziation und führt somit zu einer relativ geringen Leitfähigkeit.

Daß die spezifische Leitfähigkeit auch abhängig von der Stabilität des Kations ist, zeigt der Vergleich des Trianisylmethylchlorids und des Trityltrifluoracetats in Methylenchlorid. Aufgrund der besseren Delokalisierung der Ladung sind die Ionenpaare des Trianisylsystems schwächer gebunden, weshalb mehr freie Ionen entstehen, die einen Leitfähigkeitsbeitrag liefern.

Um auszuschließen, daß die gemessenen Effekte auf Hydrolyse beruhen, wurde Trifluoressigsäure mit HMPT in Acetonitril titriert. Die zugehörige Titrationskurve ist in Abb. 6 dargestellt. Die dabei um Größenordnungen höhere spezifische Leitfähigkeit und das Abfallen der Leitfähigkeitskurve nach dem Äquivalenzpunkt sind ein Beweis, daß kein Wasser eingeschleppt wurde. Andernfalls müßte bei sukzessivem Einschleppen von Wasser durch das Titrationsmittel HMPT die spezifische Leitfähigkeit ansteigen.

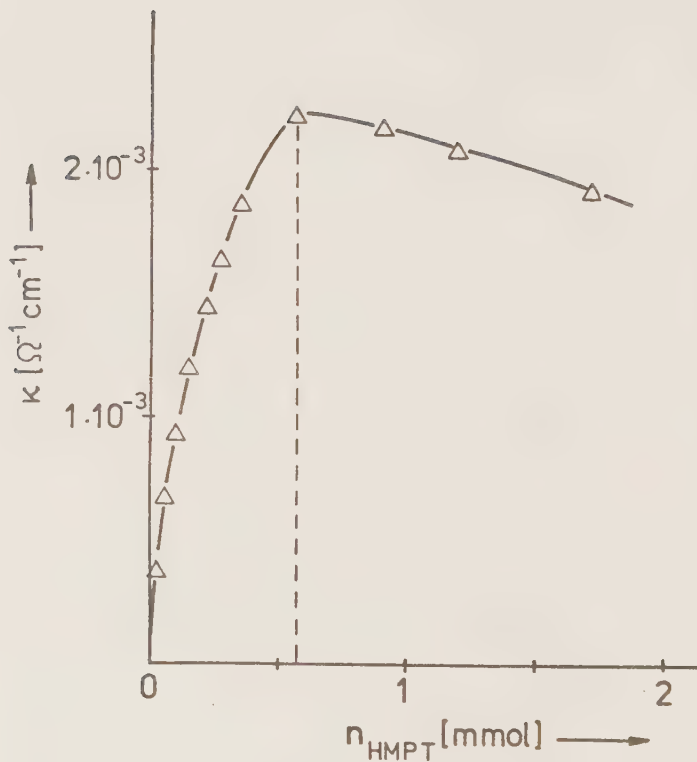


Abb. 6: Titration von Trifluoressigsäure mit HMPT in Acetonitril bei 25°C. Vorgelegt 0,54mmol Trifluoressigsäure ($c = 0,35\text{M}$)

III. Kernresonanzmessungen

III.1. Kernresonanzspektroskopie und Kinetik

Die Linienform ist in der Kernresonanzspektroskopie ein sehr empfindliches Kriterium für das Vorliegen von kinetischen Phänomenen.

In Abhängigkeit von der chemischen Verschiebung und den dynamischen Parametern können verbreiterte separate Signale, ein ausgemitteltes Signal oder sämtliche dazwischenliegenden Linienformen erhalten werden.

Für den Fall fehlender Spin-Spin-Wechselwirkung gelten für den Austausch zwischen verschiedenen chemischen Umgebungen die von McConnell [13] modifizierten Blochschen [14] Gleichungen.

Im rotierenden Koordinatensystem lauten sie folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} u_A + (\omega_A - \omega) v_A &= - \frac{u_A}{T_{2A}} + \frac{u_B}{T_B} - \frac{u_A}{T_A} \\
 \frac{d}{dt} u_B + (\omega_B - \omega) v_B &= - \frac{u_B}{T_{2B}} + \frac{u_A}{T_A} - \frac{u_B}{T_B} \\
 \frac{d}{dt} v_A - (\omega_A - \omega) u_A &= - \frac{v_A}{T_{2A}} + \frac{v_B}{T_B} - \frac{v_A}{T_A} - \gamma_{H_1} M_z^A \\
 \frac{d}{dt} v_B - (\omega_B - \omega) u_B &= - \frac{v_B}{T_{2B}} + \frac{v_A}{T_A} - \frac{v_B}{T_B} - \gamma_{H_1} M_z^A \\
 \frac{d}{dt} M_z^A - \gamma_{H_1} v_A &= - \frac{M_z^A - M_0^A}{T_{1A}} + \frac{M_z^B}{T_B} - \frac{M_z^A}{T_A} \\
 \frac{d}{dt} M_z^B - \gamma_{H_1} v_B &= - \frac{M_z^B - M_0^B}{T_{1B}} + \frac{M_z^A}{T_A} - \frac{M_z^B}{T_B}
 \end{aligned}$$

(III.1.1)

Die verwendeten Symbole sind wie folgt zu erklären:

u_A, u_B, v_A und v_B	: Komponenten des mit der Frequenz $\omega_{A,B}$ um die z-Achse rotierenden Koordinatensystems.
$u = u_A + u_B$	: Dispersionssignal
$v = v_A + v_B$	: Absorptionssignal
ω_A und ω_B	: Resonanzfrequenzen der magnetischen Spezies in den Umgebungen A und B
T_{1A} und T_{1B}	: longitudinale Relaxationszeiten
T_{2A} und T_{2B}	: transversale Relaxationszeiten
τ_A, τ_B	: mittlere Verweildauern der Kerne in den Umgebungen A und B.
M_O^A, M_O^B	: Gleichgewichtsmagnetisierungen
M_z^A, M_z^B	: zeitlich veränderliche Magnetisierungen in z-Richtung.

Zur weiteren Behandlung der linearen gekoppelten Differentialgleichungen erweist es sich als günstig, eine komplexe Magnetisierung G_k zu definieren:

$$G_k = u_k + i v_k \quad (\text{III.1.2})$$

Mit $M_z^k \approx M_O^k$, was für schwache H_1 -Felder gilt, ergibt sich:

$$\frac{d}{dt} G_A + \alpha_A G_A = i \gamma_{H_1} M_O^A + \frac{G_B}{\tau_B} - \frac{G_A}{\tau_A}$$

$$\frac{d}{dt} G_B + \alpha_B G_B = i \gamma_{H_1} M_O^B + \frac{G_A}{\tau_A} - \frac{G_B}{\tau_B}$$

$$\alpha_k = \frac{1}{T_{2k}} - i (\omega_k - \omega)$$

$$(\text{III.1.3})$$

Für langsame Spektrenaufnahme kann man Stationarität annehmen:

$$\frac{d}{dt} G_A = \frac{d}{dt} G_B = 0$$

$$M_o^A = p_A M_o$$

$$M_o^B = p_B M_o \quad (\text{III.1.4})$$

wobei p_A, p_B die Molenbrüche der magnetischen Kerne in A und B sind.

Für die gesamte transversale Magnetisierung G im rotierenden Koordinatensystem gilt:

$$G = -i\gamma_{H_1} M_o \frac{\tau_A + \tau_B + \tau_A \tau_B (\alpha_A^{p_B} + \alpha_B^{p_A})}{(1 + \alpha_A^{p_A}) (1 + \alpha_B^{p_B}) - 1}$$

$$G = G_A + G_B \quad (\text{III.1.5})$$

Derselbe Formalismus ist auch bei Anwendung der Puls-Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie [15] (PFT-NMR) gültig, die bei ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnissen der üblicherweise benützten Continuous-Wave-Spektroskopie (CW-NMR) überlegen ist.

Die Aufnahmezeit für ein Spektrum wird bei der PFT-NMR-Methode dadurch reduziert, daß das Spinsystem nicht monochromatisch wie bei der CW-NMR-Methode angeregt wird, sondern polychromatisch. Während man bei der CW-Spektroskopie die Frequenz oder dazu äquivalent, das Feld kontinuierlich variiert, regt bei der PFT-Methode der Hochfrequenzpuls den gesamten Spektralbereich an.

Die im Gegensatz zur CW-Methode bei der PFT-Spektroskopie in der Zeitdomäne erhaltene Information wird durch die Fouriertransformation in die übliche Frequenzdomäne überführt. Gewöhnlich wird jedoch

vor der Transformation durch Spektrenakkumulation das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert. Für den zeitlichen Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen ist die longitudinale Relaxationszeit T_1 bestimmend.

Die Berechnung der mittleren Lebensdauer der Kerne für den langsamen und den schnellen Austausch ist durch Näherungslösungen möglich. In allen dazwischenliegenden Fällen ist es unumgänglich, den Imaginärteil der transversalen Gesamtmagnetisierung in Gleichung III.1.5 zur Auswertung heranzuziehen. Dazu wurde ein in Basic geschriebenes Programm benutzt [16] .

Für die Auswertung benötigt man die natürlichen Linienbreiten, die chemischen Verschiebungen und die Molenbrüche. Die natürlichen Linienbreiten sind aus den experimentellen Spektren in Abwesenheit von Austausch zu entnehmen. Die Molenbrüche und chemischen Verschiebungen kann man bei tiefen Temperaturen gewinnen, wenn die Reaktion genügend langsam abläuft, so daß der langsame Fall realisiert ist. Die Extrapolation auf die erforderliche höhere Temperatur liefert die jeweiligen Daten. Mit diesen experimentellen Parametern sucht sich das Programm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die optimalen Verweildauern τ_A , τ_B und zeichnet anschließend die simulierte Kurve. Zur Veranschaulichung eines Austauschprozesses zwischen zwei chemischen Umgebungen sind in Abb. 7 die theoretischen Kernresonanzspektren in Abhängigkeit der Parameter τ_A , τ_B gegeben. Die Molenbrüche sind der Einfachheit halber gleich groß gewählt worden.

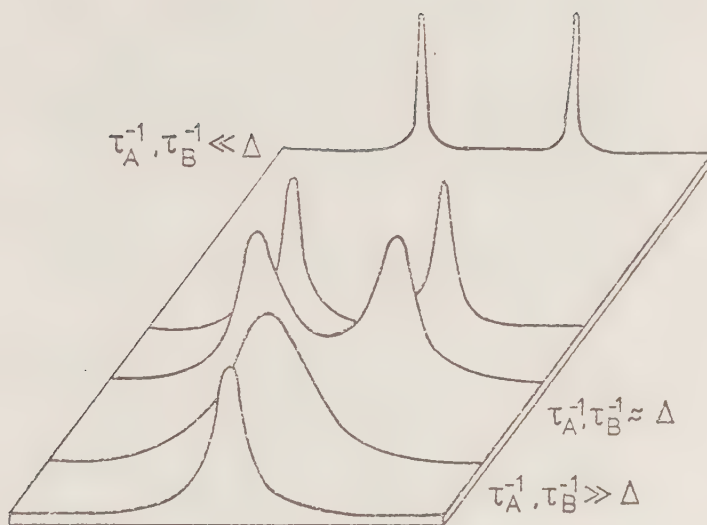


Abb. 7: Theoretische Kernresonanzspektren für einen Austauschprozeß zwischen zwei chemischen Umgebungen in Abhängigkeit von den mittleren Lebensdauern τ_A und τ_B .

Für den schnellen und langsamen Fall wurden Näherungslösungen ausgearbeitet [17].

Im langsamen Fall mit $\tau_A^{-1}, \tau_B^{-1} \ll \Delta$ gilt:

$$\tau_A^{-1} = \pi \delta \nu_{1/2}^A \quad \tau_B^{-1} = \pi \delta \nu_{1/2}^B \quad (\text{III.1.6})$$

Für den schnellen Fall mit $\tau_A^{-1}, \tau_B^{-1} \gg \Delta$

erhält man:

$$\delta \nu_{1/2} = 4\pi \Delta^2 p_A^2 p_B^2 (\tau_A + \tau_B) \quad (\text{III.1.7})$$

Beide Gleichungen sind Näherungen unter Vernachlässigung der natürlichen Linienbreiten. In beiden Gleichungen bedeutet $\delta\nu_{1/2}$ die Halbwertsbreite der Linien in Hertz und Δ die Differenz der chemischen Verschiebungen. Für die ausgemittelte chemische Verschiebung $\bar{\nu}$ gilt:

$$\bar{\nu} = p_A \nu_A + p_B \nu_B \quad (\text{III.1.8})$$

Für folgende Gleichgewichtsreaktion sind mit A und B die Umgebungen der NMR-aktiven Spezies bezeichnet:



Die kinetischen Gleichungen für die Assoziation und Dissoziation lauten folgendermaßen:

$$\begin{aligned} - \frac{d}{dt} [A] &= k_{12} [T][A] \\ - \frac{d}{dt} [B] &= k_{21} [B] \end{aligned} \quad (\text{III.1.10})$$

Als Zeitgesetz für das Abklingen der Magnetisierungen G_B und G_A , die den Konzentrationen der jeweiligen Spezies proportional sind, gelten die chemischen Relaxationsterme:

$$\begin{aligned} - \frac{d}{dt} G_A &= \frac{G_A}{\tau_A} \\ - \frac{d}{dt} G_B &= \frac{G_B}{\tau_B} \end{aligned} \quad (\text{III.1.11})$$

Vergleicht man diese Ausdrücke mit den entsprechenden kinetischen Gleichungen, die für den Magnetisierungstransfer verantwortlich sind, erhält man

für die Verweildauern τ_A , τ_B folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned}\tau_A^{-1} &= k_{12} [T] \\ \tau_B^{-1} &= k_{21} \quad \quad \quad (III.1.12)\end{aligned}$$

Die reziproke Verweildauer der Kerne in der chemischen Umgebung von B ist gleich der Dissoziationskonstante k_{21} , während sie in der Umgebung von A der Assoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} und der Konzentration von T proportional ist.

III.2. Das System Trityltrifluoracetat in Acetonitril unter Zugabe von Trifluoressigsäure sowie Natrium-, Kalium- und Silbertrifluoracetat

Trityltrifluoracetat (T(TFA)) löst sich in Acetonitril mit einer schwachen Gelbfärbung, was auf eine geringfügige Bildung des Tritylcarbeniumions (T^+) hinweist. Ebenso lassen Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Kap. II.2) den Schluß zu, daß das Ionogen Trityltrifluoracetat in Acetonitril schwach dissoziiert ist.

So tritt im ^{19}F -NMR-Spektrum nur eine schwache Verbreiterung des Resonanzsignals auf. Selbst bei tiefen Temperaturen können aufgrund der schwachen Dissoziation des Ionogens keine separaten Signale für das gebundene beziehungsweise freie Trifluoracetatanion (TFA^-) gefunden werden.

Gibt man jedoch Trifluoressigsäure zu einer solchen Lösung, so ist eine deutliche Leitfähigkeitserhöhung (vgl. Kap. II.2) und verstärkte Gelbfärbung zu beobachten. Dieser Befund läßt es interessant erscheinen, den Einfluß von zugesetzter Trifluoressigsäure auf die Kinetik der Dissoziation

von Trityltrifluoracetat zu studieren.

Nach der Säurezugabe kann im ^{19}F -NMR-Spektrum eine kinetisch bedingte Linienform erhalten werden, denn das Anion (TFA^-) kann nun zwischen zwei chemischen Umgebungen austauschen. Dann können, wie aus Abb. 8 ersichtlich ist, ein Tieffeldsignal, TFA^- gebunden im Ionogen ($\text{T}(\text{TFA})$), und ein Hochfeldsignal, im wesentlichen $\text{H}(\text{TFA})$, beobachtet werden.

Für die kinetische Interpretation ist bedeutungsvoll, ob die zugesetzte Säure $\text{H}(\text{TFA})$ in Acetonitril dissoziiert ist oder undissoziiert vorliegt. Wie schon in II.2 dargelegt, erkennt man in Abb. 1 aus der Äquivalentleitfähigkeit Λ als Funktion der Wurzel der Konzentration das qualitative Verhalten einer schwachen Säure.

Zur gleichen Aussage gelangt man durch Verschiebungsmessungen mit der ^{19}F -Resonanz, deren Ergebnisse in Abb. 9 dargestellt sind. Die Säure $\text{H}(\text{TFA})$ zeigt in Acetonitril eine temperaturabhängige aber konzentrationsunabhängige chemische Verschiebung. Dagegen weist die chemische Verschiebung des Natriumtrifluoracetats ($\text{Na}(\text{TFA})$) eine starke Konzentrationsabhängigkeit auf, die sich für große Konzentrationen der Verschiebung der $\text{H}(\text{TFA})$ nähert. In Acetonitril ist somit $\text{Na}(\text{TFA})$ nur partiell dissoziiert, die $\text{H}(\text{TFA})$ praktisch undissoziiert.

Die Interpretation der kinetischen Daten, der Verweilzeiten τ , kann nach dem in III.1.8 gegebenen einfachen Dissoziationsschema versucht werden. Dabei gilt für die Dissoziation:

$$\tau_{\text{T}(\text{TFA})}^{-1} = k_{21} \quad (\text{III.2.1})$$

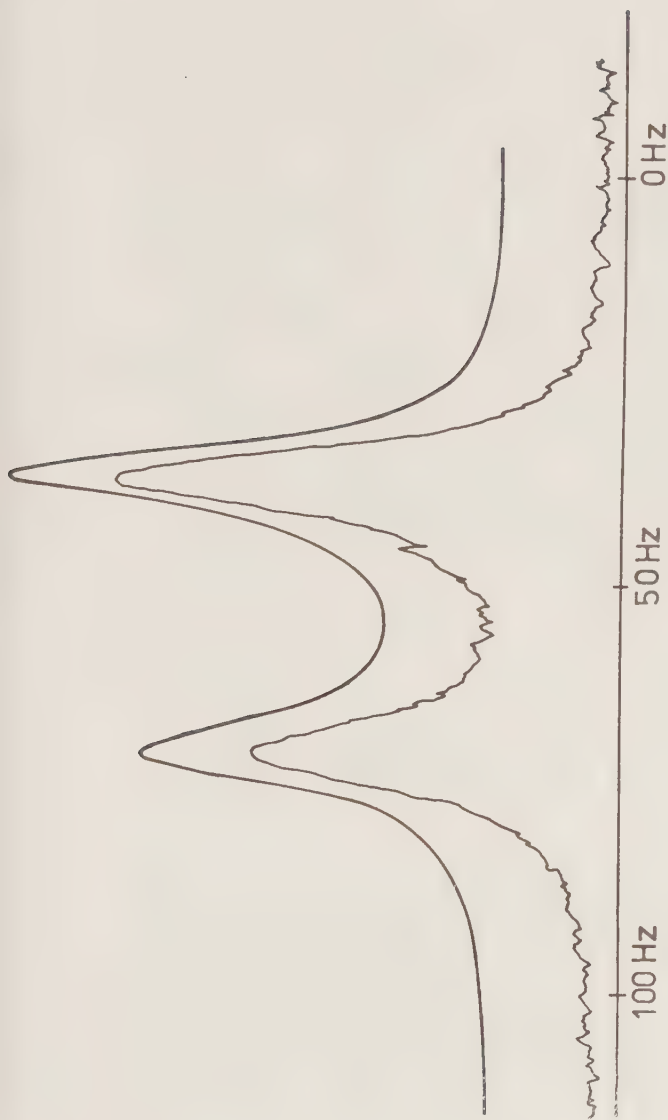


Abb. 8: 94,1 MHz ^{19}F -NMR-Spektrum einer Mischung von Trityltrifluoroacetat ($1,14 \cdot 10^{-2}\text{M}$) und Trifluoressigsäure ($1,46 \cdot 10^{-2}\text{M}$) in Acetonitril bei 287 K mit simuliertem Spektrum. Bei 37 Hz Trifluoressigsäure (Hochfeldsignal), bei 70 Hz Trityltrifluoroacetat (Niedrigfeldsignal), 32 Scans.

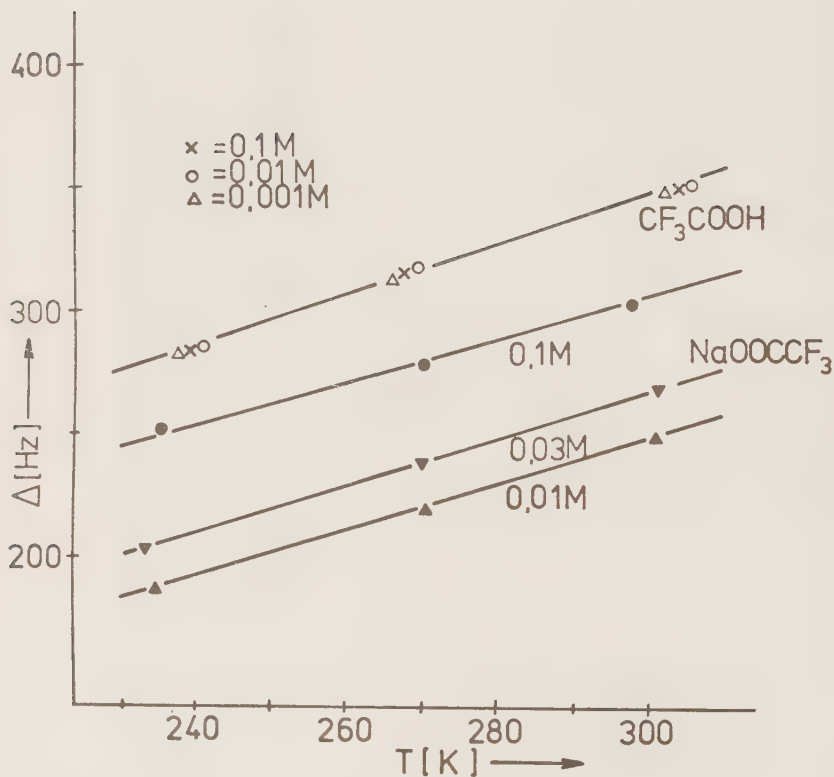
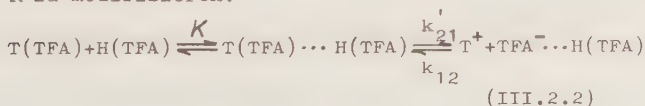


Abb. 9: ^{19}F -chemische Verschiebung Δ bei 94,1 MHz relativ zum Triplett von $\text{Cl}_2\text{FCCF}_2\text{Cl}$ (bei tiefem Feld) für Trifluoressigsäure ($\Delta \times \circ$) und Natriumtrifluoracetat ($\bullet \blacktriangledown$) in Acetonitril als Funktion der Temperatur und Konzentration.

In Abb. 10 ist dargestellt, wie die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} von der zugesetzten Säuremenge abhängt. Dazu wird sinnvollerweise k_{21} gegen das Konzentrationsverhältnis $[H(TFA)_0] / [T(TFA)_0]$, also den Quotienten aus der Einwaagekonzentration der Säure ($H(TFA)$) und des Ionogens ($H(TFA)$), aufgetragen. Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} nimmt mit Säurezugabe zu. Bei dem Verhältnis $[H(TFA)_0] / [T(TFA)_0] = 1$ wird ein Plateauwert von $63 \pm 4 s^{-1}$ erreicht. Dieses Ergebnis kann dahingehend gedeutet werden, daß die Säure und das Ionogen nahezu quantitativ einen 1:1-Assoziationskomplex bilden. Im Bereich $0 < [H(TFA)_0] / [T(TFA)_0] < 1$ liegt für die Dissoziation eine Parallelreaktion zwischen un- und katalysierter (k_{21}^0) und katalysierter (k_{21}^I) Dissoziation vor. Für die auf Säurekonzentration Null extrapolierte unkatalysierte Dissoziationskonstante k_{21}^0 ergibt sich $40 \pm 3 s^{-1}$. Somit ist das Schema in (III.1.9) für die säurekatalysierte Dissoziation durch Hinzufügen eines vorgelagerten schnellen Assoziationsgleichgewichts K zu modifizieren:



Um sicherzustellen, daß die gemessenen Effekte nicht auf geringfügig verschiedene Ionenstärken zurückzuführen sind, wurden zwei Meßreihen durchgeführt. Zuerst wurde die $T(TFA)$ -Konzentration auf $10^{-2} M$ konstant gehalten und die Säurekonzentration variiert ($2 \cdot 10^{-3} M < [H(TFA)_0] < 3 \cdot 10^{-2} M$) und anschließend bei konstanter Säurekonzentration ($10^{-2} M$) die Ionogenkonzentration verändert. Die

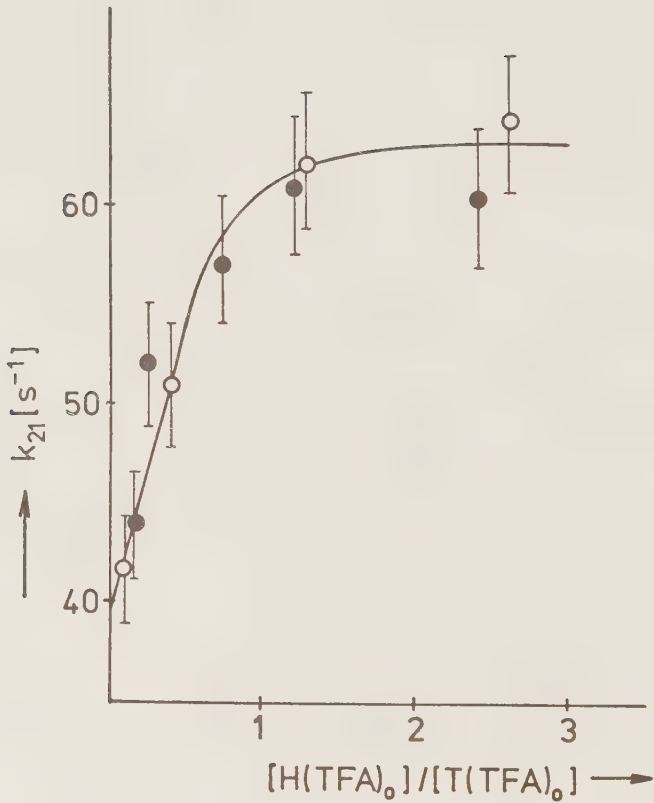


Abb. 10: Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} bei 298 K für Trityltrifluoracetat in Acetonitril als Funktion des Konzentrationsverhältnisses von Trifluoressigsäure zu Ester

$$[\text{H}(\text{TFA})_0] / [\text{T}(\text{TFA})_0] .$$

● Meßreihe mit $[\text{H}(\text{TFA})_0] = 0,01 \text{ M}$

○ Meßreihe mit $[\text{T}(\text{TFA})_0] = 0,01 \text{ M}$

Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} erweisen sich als unabhängig von den absoluten Konzentrationen und hängen nach Abb. 10 vom Verhältnis $[H(TFA)_0] / [T(TFA)_0]$ ab.

Unter der Voraussetzung, daß das angreifende Agens bei der Ionogenbildung das TFA^- ist, kann ähnlich wie in III.1.9 und III.1.10 eine untere Grenze für die Ionogenbildungsgeschwindigkeitskonstante k_{12} abgeschätzt werden.

Danach ergibt sich für eine bimolekulare Reaktion:

$$\frac{[TFA^- + H(TFA)]}{\tau(TFA^- + H(TFA))} = k_{12} [T^-] [TFA^-] \quad (III.2.3)$$

Da die Säure nicht dissoziiert ist, gilt $[T^+] = [TFA^-]$. Die Integration zeigt, daß das Hochfeldsignal in Abb. 8 innerhalb der Fehlergrenzen nur auf die zugegebene Säure zurückzuführen ist, woraus folgt: $[H(TFA)] \gg [TFA^-]$. Man kann annehmen, daß die Anionenkonzentration maximal 5% der Säure beträgt. Somit ermöglicht Gleichung III.2.3 die Abschätzung einer unteren Grenze für die Ionogenbildungsgeschwindigkeitskonstante k_{12} aus der Verweilzeit $\tau(TFA^- + H(TFA))$. Bei $0^\circ C$ wird $k_{12} \geq 10^6 M^{-1} s^{-1}$ erhalten.

Die für das Gemisch Trityltrifluoracetat und Trifluoressigsäure erhaltenen Ergebnisse werfen die Frage auf, ob auch ein ähnliches kinetisches Verhalten bei der Verwendung von freien Trifluoracetatanionen beobachtet wird. Dazu wurden anstelle der Säure Alkalitrifluoracetate hinzugegeben. Bei diesen Lösungen von Trityltrifluoracetat mit Natrium- bzw. Kaliumtrifluoracetat ergab sich eine Überraschung. Wie an den Spektren in Abb. 11 und Abb. 12 zu erkennen ist, verschärft sich das bei hoher Tem-

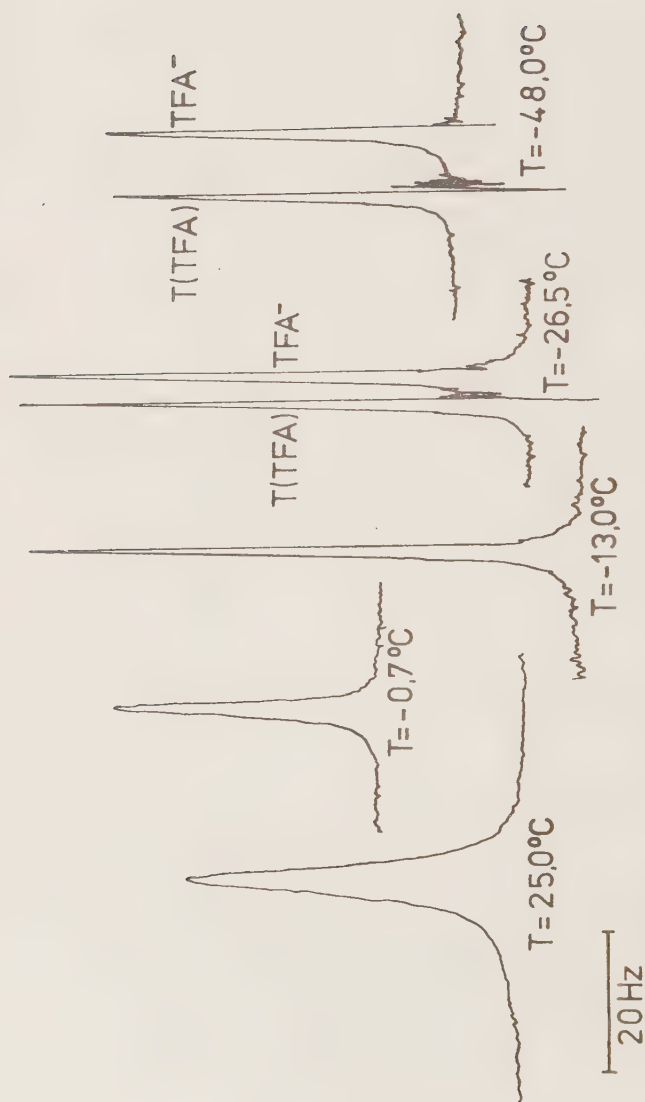


Abb. 11: Temperaturabhängige 94,1 MHz ^{19}F -NMR-Spektren von Trityltrifluoroacetat (0,11 M) und Natriumtrifluoroacetat in Acetonitril.

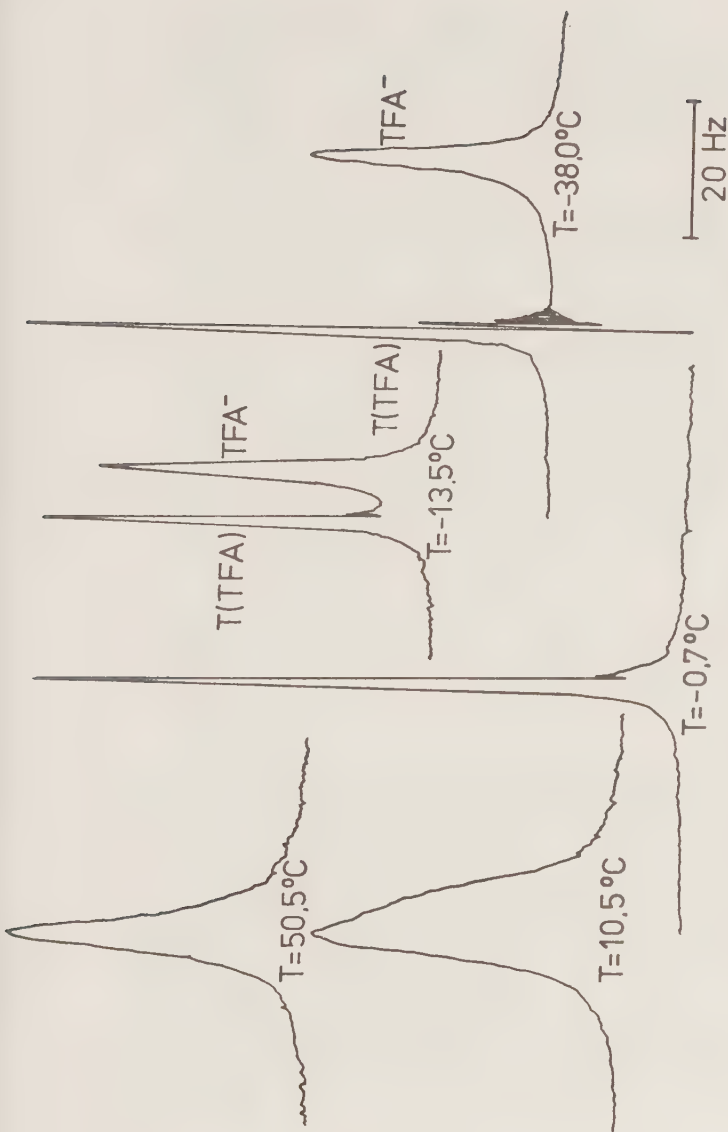


Abb. 12: Temperaturabhängige $94,1\text{ MHz } ^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von Trityltrifluoroacetat ($0,16\text{ M}$) und Kaliumtrifluoroacetat in Acetonitril.

peratur breite Signal zunächst bei Abkühlung zu einem schmalen Singulett, um mit weiter abnehmen der Temperatur aufzuspalten und eine vollständige Separation der Signale ohne Überlappung aufzuweisen.

Die Erklärung dafür ist die stark temperaturabhängige chemische Verschiebung der Alkalimetalltrifluoracetate, die durch Ionenassoziation erklärt werden kann. Wie in Abb. 9 ersichtlich, ist die chemische Verschiebung für das Natriumtrifluoracetat stark temperaturabhängig.

Das außergewöhnliche Aussehen der NMR-Spektren läßt sich aus gegenläufigen Effekten erklären, die aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung bzw. der Verweildauern folgen. Beim Abkühlen von 25°C auf -13°C beim Natriumfluoracetat bzw. von $10,5^{\circ}\text{C}$ auf $-0,7^{\circ}\text{C}$ beim Kaliumsalz verlangsamt sich der Austausch. Gleichzeitig nimmt aber die chemische Verschiebung so stark ab, daß trotzdem nur ein sehr schmales Signal zu beobachten ist. Bei weiterer Abkühlung wird die Kinetik soweit verlangsamt, daß zwei getrennte Signale wahrgenommen werden können. Es tritt also in Abhängigkeit von der Temperatur ein Vorzeichenwechsel in der chemischen Verschiebung auf.

Ein völlig anderes Verhalten kann beim Gemisch aus Trityl- und Silbertrifluoracetat beobachtet werden. Hier erfolgt bei den temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren eine allmähliche Verbreiterung der separaten Signale, bis schließlich Überlappung und Koaleszenz auftritt. Dieser Befund ist insofern überraschend, da der Ionenradius des Silberions mit dem des Kaliumions fast übereinstimmt [18] und somit eine ähnliche Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit für die Assoziation mit dem Anion zu er-

warten wäre. Der Schlüssel zum Verständnis für das völlig andere Verhalten liegt wahrscheinlich in der guten Komplexierung des Silberions durch das Lösungsmittel Acetonitril [19] begründet. Das Silberion ist von Acetonitril solvatisiert und neigt nicht zur Ionenassoziation mit dem Anion. Die kinetischen Befunde für den Austausch zwischen dem Ionogen Trityltrifluoracetat und dem Natrium-, Kalium- und Silbertrifluoracetat liegen im vergleichbaren Zeitbereich wie beim Ester und der Trifluoressigsäure. Daraus ist zu folgern, daß dem Austausch gleiche Mechanismen zugrundeliegen.

Für die unkatalysierte (k_{21}^0) und säurekatalysierte (k_{21}') Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante sowie die Aktivierungsparameter des Trityltrifluoracetats in Acetonitril ergaben sich bei 0°C folgende Werte:

	$\Delta H_{21}^\ddagger$	$\Delta S_{21}^\ddagger$
$k_{21}^0 = 6,9 \pm 0,4 s^{-1}$	44,9 kJ/Mol	-63,9 J/KMol
$k_{21}' = 11,0 \pm 0,6 s^{-1}$	44,0 kJ/Mol	-62,8 J/KMol

III.3. ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Gemischen von Trityltrifluoracetat und Trifluoressigsäure in Dimethylformamid

Bei der Zugabe von Trifluoressigsäure zu Trityltrifluoracetat in Acetonitril kann NMR-spektroskopisch eine säurekatalysierte Kinetik beobachtet werden (vgl. III.2). Ob dieses Verhalten auch für ein Lösungsmittel mit höherer Donizität gilt, soll am Beispiel des Dimethylformamids untersucht werden. Im Gegensatz zu Acetonitril erhält man in Dimethyl-

formamid für den Ester eine deutlich blasser gefärbte Lösung, was eine geringere Carbeniumionenkonzentration bedeutet. Untersucht man eine solche Lösung NMR-spektroskopisch, so kann im ^{19}F -Spektrum auch bei tiefen Temperaturen nur eine schwache Linienverbreiterung beobachtet werden, nicht jedoch die Aufspaltung in zwei separierte Signale. Fügt man jedoch Trifluoressigsäure hinzu, so erhält man für nunmehr zwei chemische Umgebungen des Trifluoracetatanions die charakteristischen, kinetisch bedingten Linienformen.

Deshalb wurden drei Lösungen vermessen, deren Säure-Ester-Verhältnis 1:2, 1:1 und 2:1 betrug. Da die Konzentration des Trityltrifluoracetats bzw. der Trifluoressigsäure etwa 0,1M entsprach, ist für die NMR-spektroskopischen Messungen die Continuous-Wave-Aufnahmetechnik geeignet. Die Integration der Signale für das Trityltrifluoracetat und die Trifluoressigsäure stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den Einwaagekonzentrationen überein.

Wegen der unbekannten Carbeniumionenkonzentration kann die Bildungsgeschwindigkeitskonstante (vgl. Gl. III.1.11) des Ionogens Trityltrifluoracetat nicht unmittelbar angegeben werden. Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante ist unmittelbar durch die reziproke Lebensdauer der im Ionogen gebundenen TFA-Ionen gegeben.

Aus der logarithmischen Auftragung der reziproken mittleren Lebensdauern gegen die reziproke absolute Temperatur in Abb. 13 erhält man für die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation und die Aktivierungsparameter bei 25°C folgende Werte:

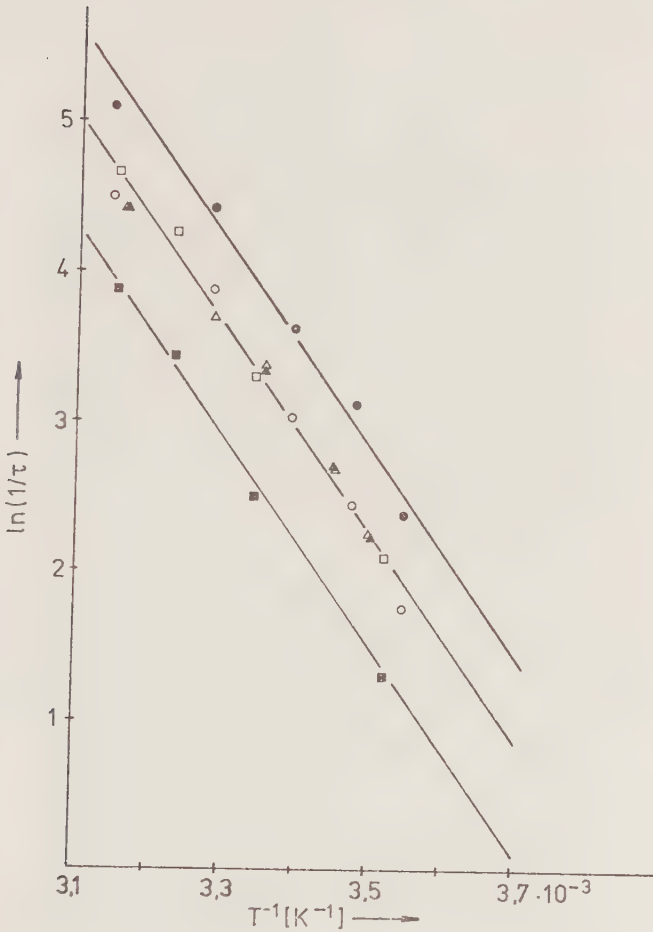


Abb. 13: Trityltrifluoracetat in Dimethylformamid mit variabler Trifluoressigsäurekonzentration; Verweilzeiten τ gewonnen aus ^{19}F -NMR-Messungen als Funktion der Temperatur.

$\tau_{\text{(H(TFA)+TFA}^-)}$ ■ $13,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ▲ $7,9 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ● $4,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$
 $\tau_{\text{T(TFA)}}$ □ $6,6 \cdot 10^{-2}\text{M}$ △ $8,2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ○ $8,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$

$$\begin{aligned} k_{21} &= 26,6 \text{ s}^{-1} \\ \Delta H^\ddagger &= 53,7 \text{ kJ/Mol} \\ \Delta S^\ddagger &= -37,5 \text{ J/K}\cdot\text{Mol} \end{aligned}$$

III.4. NMR-Untersuchungen zur Kinetik parasubstituierter Trityltrifluoracetate

Nach der Untersuchung des nur schwach dissoziierten Trityltrifluoracetats war es von Interesse, den Einfluß von π -Substituenten auf das kinetische Verhalten von Carbeniumionen zu studieren. Durch die Substitution des Tritylsystems mit π -Donatoren sollte das Gleichgewicht auf die Seite der dissoziierten Spezies verschoben werden [20]. Unklar ist dabei jedoch, ob dies auf einer Änderung der Dissoziations-, der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante oder beider Geschwindigkeitskonstanten beruht.

Bei gleicher Abgangsgruppe können Tritylverbindungen durch geeignete Substitution als Ionogen oder Ionophor erhalten werden. Als typisches Beispiel für ein Ionogen kann das kristalline Trityltrifluoracetat gelten, das nur sehr schwach gelb gefärbt ist, wohingegen das 4,4',4"-Trimethoxytrityltrifluoracetat als Ionophor im festen Aggregatzustand ein intensives Rot aufweist. Da der Einfluß der verschiedenen Substituenten auf das Trityltrifluoracetat nicht bekannt ist, wurde für die Auswahl zunächst der $pK_{R^\ddagger}$ -Wert [21,22] herangezogen. Diese Größe ist ein Maß für die thermodynamische Stabilität eines Carbeniumions.

Für eine vergleichende systematische Untersuchung fiel die Wahl auf den π -Donator Fluor. Als Substitutionsort wurde die Parastellung ausgewählt.

Der π -Donor Fluor sollte aufgrund seines kleinen Atomradius und der Substitution in Parastellung eine vernachlässigbare sterische Hinderung aufweisen. Dies erweist sich für eine Diskussion als vorteilhaft, da dann alle Veränderungen in kinetischer Hinsicht auf elektronische Faktoren zurückgeführt werden können. Zusätzlich erleichtert die Substitution in 4-Stellung durch die lokale Symmetrie des Phenylringes die Spektrinterpretation. Außerdem können ohne störende Lösungsmittelbanden durch die Integration der aliphatischen und aromatischen Fluorsignale Hydrolyseprodukte bestimmt werden.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum treten für den X-Teil des A $\text{A}'\text{B}\text{B}'\text{X}$ -Spektrums neun Linien auf. Dieses Resonanzsignal läßt sich nach erster Ordnung interpretieren, da die Kopplungskonstanten $J_{\text{HF}}, J_{\text{H}'\text{F}}$ zwischen dem Fluoratom und den Protonen sehr viel kleiner sind als die chemische Verschiebung. Das Spektrum besteht aus einem Triplett von Triplets, die ineinander verschoben sind [23,24].

Um die Dissoziation der fluorsubstituierten Ionen zu begünstigen, mußten die Messungen mit sehr kleinen Konzentrationen durchgeführt werden. In Abb. 14 ist der aliphatische Bereich des ^{19}F -Kernresonanzspektrums einer $1,03 \cdot 10^{-3}\text{M}$ Lösung von 4,4',4''-Trifluortrityltrifluoracetat in Acetonitril abgebildet. Sowohl für das im freien als auch im gebundenen Zustand vorkommende Trifluoracetatanion wird eine kinetisch bedingte Linienform beobachtet. Bei sehr kleinen Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-3}M kann jedoch nicht sichergestellt werden, ob die Hydrolyse vernachlässigbar ist.

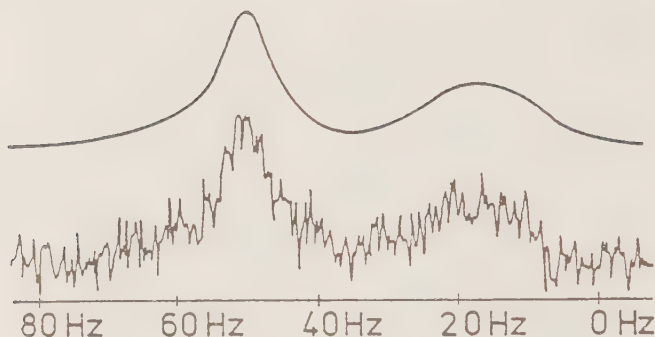


Abb. 14: Dynamisches 94,1 MHz ^{19}F -PFT-NMR-Spektrum von 4,4',4"-Trifluortriphenyltrifluoracetat ($1,03 \cdot 10^{-3}\text{M}$) in Acetonitril bei 273 K und simuliertes Spektrum. Bei ca. 20 Hz Trifluoracetatanion (Hochfeldsignal), bei 50 Hz undissoziierter Ester (Tiefeldsignal), 39 Scans.

Wie in Kap. III.1 dargelegt ist, benötigt man zur Bestimmung der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} die mittlere Lebensdauer des freien Trifluoracetations und die Konzentration der Carbeniumionen. Gemessen werden kann durch Integration jedoch nur die Anionenkonzentration, die, wie leicht einsehbar, der Carbeniumionenkonzentration äquivalent ist. Tritt Hydrolyse auf, so ist die scheinbare Anionenkonzentration jedoch zu groß, was bei Annahme von $[\text{T}^+] = [\text{TFA}^-]$ zu einer falschen Carbeniumionenkonzentration führen würde. Dadurch ergäbe sich eine zu kleine Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} . In diesem Fall bieten sich

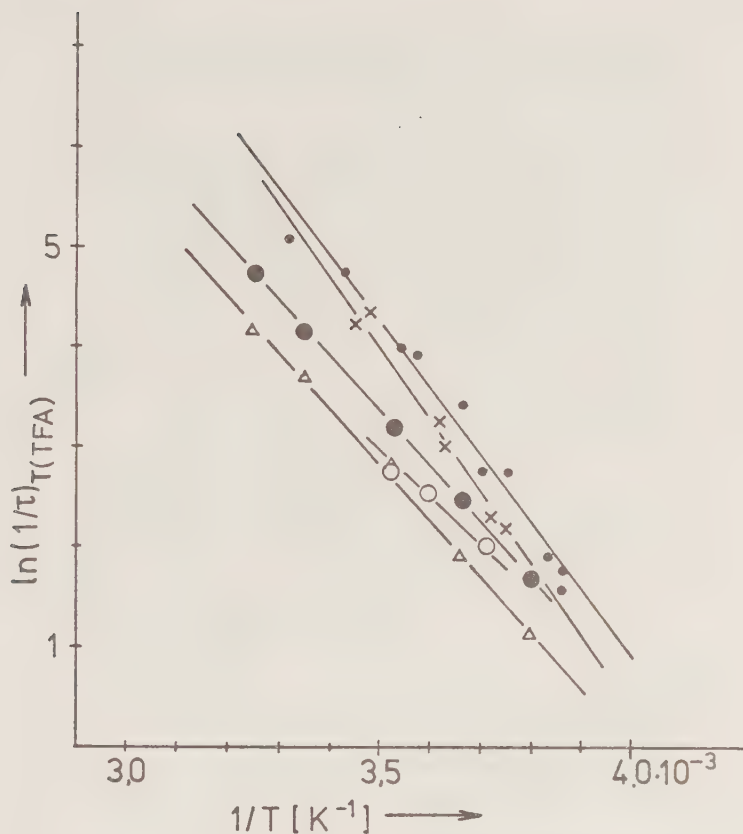


Abb. 15: Arrheniusauftragung der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante $k_{21} = \tau^{-1}_{T(TFA)}$ für 4-Fluor (O)-, 4,4'-Difluor (X)- und das 4,4',4''-Trifluor(•)triphenylmethyltrifluoroacetat. Zum Vergleich die Temperaturabhängigkeit der unkatalysierten (Δ) und katalysierten (•) Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante des unsubstituierten Trityltrifluoroacetats.

Relaxationsmessungen an. Deshalb wurden den NMR-Spektren nur die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} entnommen.

In Abb. 15 sind für das 4-Fluor, 4,4'-Difluor- und das 4,4',4"-Trifluortrityltrifluoracetat die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten aufgetragen. Wegen der geringen Dissoziation ist der Wert für das monosubstituierte Trityltrifluoracetat am ungenauesten. Erstaunlicherweise unterscheiden sich die Werte für die Dissoziation des di- und trisubstituierten Tritylestere nur wenig voneinander, wohingegen der Wert für das 4-Fluortritylderivat wesentlich kleiner ist.

Für die in Parastellung durch Fluor substituierten Trityltrifluoracetate ergaben sich bei 0°C folgende Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} und Aktivierungsparameter:

	$k_{21}(0^\circ\text{C})$ s^{-1}	$\Delta H_{21}^\ddagger$ kJ/Mol	$\Delta S_{21}^\ddagger$ J/KMol
$(\text{FC}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOCCF}_3$	$9,0 \pm 0,9$	-	-
$(\text{FC}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOCCF}_3$	$16,9 \pm 1,7$	56,3	-14,1
$(\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{COOCCF}_3$	$23,3 \pm 2,3$	53,2	-22,8

IV. Drucksprungmessungen

IV.1. Relaxation und Drucksprungmethode

Relaxationsverfahren haben sich als universelle Methode zur Untersuchung schneller Reaktionen bewährt. Sie sind allgemein anwendbar auf Systeme, die sich im Gleichgewicht befinden.

Das Prinzip beruht auf der Störung des Gleichge-

wichtiges durch die Änderung eines äußeren Parameters wie Druck, Temperatur oder Feldstärke. Die Störung kann aperiodisch oder periodisch erfolgen.

Besonders einfach sind die Methoden mit aperiodischer Störung, wobei besonders das Drucksprung- [25] und Temperatursprungverfahren [26] hervorzuheben sind. Bei diesen Verfahren wird das Gleichgewicht durch einmalige Änderung des Druckes bzw. der Temperatur ausgelenkt (Abb. 16).

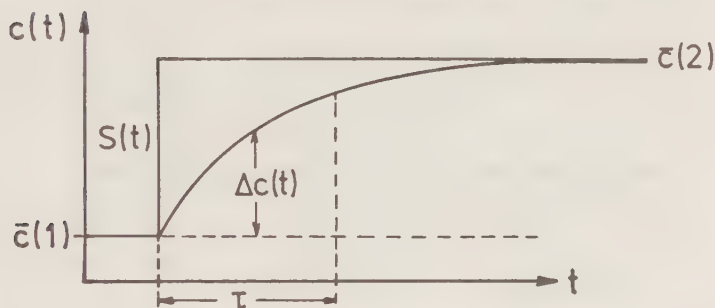


Abb. 16: Prinzip der aperiodischen Relaxationsverfahren

$S(t)$: rechteckige Störfunktion
 $\bar{c}(1), \bar{c}(2)$: Gleichgewichtskonzentration vor bzw. mit Störung
 τ : Relaxationszeit

Erfolgt die Änderung schnell gegenüber der Zeit, in der sich der neue Gleichgewichtszustand einstellt, so kann man eine für das System charakteristische Relaxationszeit beobachten.

Bei einer näherungsweise rechteckigen Störfunktion und kleinen Abweichung vom Gleichgewichtszustand wird die mathematische Behandlung dieser Methode

sehr vereinfacht.

Zur Verfolgung der Konzentrationsänderung während des Relaxationsvorganges bietet sich die Messung der optischen Absorption oder häufiger der Leitfähigkeit an. Dabei ist die Leitfähigkeitsänderung der Änderung der Konzentration proportional. Wegen der schnellen Änderung des Druckes ist die Druckabhängigkeit des Gleichgewichts adiabatisch. Dabei gilt für die Änderung der Gleichgewichtskonstanten K als Funktion der Druckänderung dp folgender Zusammenhang:

$$d \ln K = \left[\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S + \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

(VI.1.1)

Substituiert man die partiellen Differentialquotienten durch meßbare Größen

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T &= - \frac{\Delta V^0}{RT} \\ \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p &= \frac{\Delta H^0}{RT^2} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \frac{T}{\kappa c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T = \frac{T \alpha}{c_p \varrho} \end{aligned}$$

(IV.1.2)

wobei die verwendeten Symbole wie folgt zu erklären sind:

ΔV^0	:	Standardreaktionsvolumen
ΔH^0	:	Standardreaktionsenthalpie
c_p	:	spezifische Wärme
α	:	thermischer Ausdehnungskoeffizient
ϱ	:	Dichte

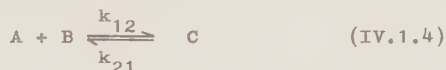
so ergibt sich die relative Änderung der Gleichgewichtskonstante zu:

$$\frac{dK}{K} = \frac{1}{RT} \left[\frac{\alpha \cdot \Delta H^0}{\bar{Q} \cdot c_p} - \Delta V^0 \right] dp \quad (\text{IV.1.3})$$

Bei einem Drucksprung von 30 bar betragen die relativen Änderungen maximal ein Prozent. Hieran ist zu sehen, daß die Abweichung vom Gleichgewicht klein ist.

Der durch den Drucksprung hervorgerufene Temperatursprung ist in organischen Lösungsmitteln bereits beträchtlich und kann unter den angegebenen Bedingungen ca. $0,3^\circ\text{C}$ betragen.

Der mathematische Zusammenhang zwischen der Einstellung des neuen Gleichgewichtszustandes und den Geschwindigkeitskonstanten läßt sich für eine bimolekulare Reaktion leicht angeben:



Die Gleichgewichtskonstanten vor der Störung seien $\bar{c}_A$, $\bar{c}_B$ und $\bar{c}_C$. Nach der Störung betragen sie $\bar{c}_A + \Delta \bar{c}_A$, $\bar{c}_B + \Delta \bar{c}_B$ und $\bar{c}_C + \Delta \bar{c}_C$. Dann gilt bei der zeitlichen Verfolgung der Spezies A folgende Differentialgleichung:

$$- \frac{d(\bar{c}_A + \Delta \bar{c}_A)}{dt} = k_{12} (\bar{c}_A + \Delta \bar{c}_A)(\bar{c}_B + \Delta \bar{c}_B) - k_{21} (\bar{c}_C + \Delta \bar{c}_C) \quad (\text{IV.1.5})$$

Aus stöchiometrischen Gründen gilt:

$$\Delta \bar{c}_A = \Delta \bar{c}_B = - \Delta \bar{c}_C = \Delta \quad (\text{IV.1.6})$$

Daraus folgt für Gleichung IV.1.5:

$$-\frac{d(\bar{c}_A + \Delta)}{dt} = k_{12} \cdot \bar{c}_A \cdot \bar{c}_B + k_{12} \cdot c_A \Delta + k_{12} \cdot \bar{c}_B \Delta + k_{12} \cdot \Delta^2 - k_{21} \cdot \bar{c}_C + k_{21} \Delta \quad (\text{IV.1.7})$$

Mit $d\bar{c}_A/dt = 0$, der Gleichgewichtsbedingung $k_{12}(\bar{c}_A \cdot \bar{c}_B) = k_{21} \bar{c}_C$ und der Vernachlässigung der Größen zweiter Ordnung, folgt die Gleichung:

$$-\frac{d\Delta}{dt} = [k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{12}] \Delta \quad (\text{IV.1.8})$$

Da der Klammerausdruck keine Funktion von t ist, kann er gleich einer Konstanten τ^{-1} gesetzt werden:

$$-\frac{d\Delta}{dt} = \frac{\Delta}{\tau} \quad (\text{IV.1.9})$$

Die Integration ergibt:

$$\Delta(t) = \Delta_0 e^{-t/\tau} \quad (\text{IV.1.10})$$

Δ_0 ist dabei die Konzentrationsabweichung (vgl. Abb. 13) zum Zeitpunkt $t=0$. Die eingeführte Größe

τ ist die Zeit, in der die Abweichung zum Zeitpunkt $t=0$ auf den e -ten Teil abgeklungen ist.

τ ist also die Relaxationszeit des betrachteten Reaktionsschemas und zeigt folgenden Zusammenhang:

$$\tau^{-1} = k_{12} (\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21} \quad (\text{IV.1.11})$$

Durch Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen den Klammerausdruck wird nach Gleichung IV.1.11 die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_{12} als Steigung erhalten. Der Ordinatenabschnitt ist mit der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} identisch.

Mit der Einführung der Bruttokonzentration c_C^0 in Gleichung IV.1.11 ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$\tau^{-1} = k_{21} \sqrt{1 + 4Kc_C^0}$$

mit $K = \frac{k_{12}}{k_{21}} \quad (\text{IV.1.12})$

Treten bei der Reaktion Ionen auf, so müssen Aktivitätskoeffizienten eingeführt werden. Damit geht Gleichung IV.1.12 in IV.1.13 über:

$$\tau^{-1} = k_{21} \sqrt{1 + 4f_{\pm}^2 K c_C^0} \quad (\text{IV.1.13})$$

Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante erfolgte durch Kurvensimulation mit einem in Basic geschriebenen Programm [27]. Dazu wird nach Gleichung IV.1.13 aus einer Auftragung $1/\tau = f(\sqrt{c_C^0})$ die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} durch Extrapolation gewonnen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, k_{21} aus NMR-Messungen zu gewinnen, was bei sehr kleinen Ordinatenabschnitten notwendig ist. Die Konzentrationsabhängigkeit von $1/\tau$ kann dann durch Variation der Gleichgewichtskonstante K nach Gleichung IV.1.13 simuliert werden. Bei bekannter Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} ist dies gleichbedeutend mit einer Variation der Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_{12} .

Die Aktivitätskoeffizienten werden nach einem Iterationsverfahren berechnet, wobei die Ionenstärke zuerst aus der unkorrigierten Gleichgewichtskonstante K berechnet wird. Anschließend wird die Iteration durch Einführung der korrigierten Gleichgewichtskonstante $K f_{\pm}^2$ solange

fortgesetzt, bis die Aktivitätskoeffizienten konstant sind. Die nach der erweiterten Debye-Hückel-Theorie verwendeten Aktivitätskoeffizienten [28] lauten folgendermaßen:

$$\ln f_{\pm} = \frac{-A |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (\text{IV.1.14})$$

Dabei bedeutet z_i die Ionenladung des i -ten Ions und $I = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2$ die Ionenstärke. Als Abstandsparameter a wurde $5\text{\AA}$ eingesetzt.

Die Konstanten A und B enthalten die absolute Temperatur T und die Dielektrizitätskonstante ϵ :

$$A = \frac{1,8246 \cdot 10^{-6}}{(\epsilon T)^{3/2}} \left[\frac{1^{1/2} K^{3/2}}{\text{Mol}^{1/2}} \right]$$

$$B = \frac{50,29 \cdot 10^8}{(\epsilon T)^{1/2}} \left[\frac{1^{1/2} K^{1/2}}{\text{cm Mol}^{1/2}} \right] \quad (\text{IV.1.15})$$

IV.2. Drucksprungmessungen an Trityltrifluoracetaten in Acetonitril und Dimethylformamid

Durch kernresonanzspektroskopische Messungen konnten die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten des Trityltrifluoracetats (vgl. III.2) und des 4,4',4"-Trifluortritylesters (vgl. III.4) in Acetonitril bei kleinen Konzentrationen ermittelt werden.

Liegt das Gleichgewicht fast ausschließlich auf der Seite des Ionogens, so können kernresonanzspektroskopisch die freien Trifluoracetatanionen neben dem undissoziierten Tritylester nicht entdeckt werden. Außerdem hängt die Linienform dann nur wenig von der Kinetik der Ionenrekombination ab, wodurch die Geschwindigkeitskonstanten nur un-

genau angegeben werden können.

Darüber hinaus ist bei den vermessenen sehr verdünnten Lösungen Hydrolyse nicht völlig auszuschließen, weshalb die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten k_{12} mit größeren Fehlern behaftet sein können. Nach Gleichung III.1.11 geht nämlich zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_{12} die mittlere Lebensdauer des freien Trifluoracetations und die Carbeniumionenkonzentration ein, die bei vernachlässigbarer Hydrolyse der Anionenkonzentration gleichgesetzt werden können. Andernfalls ist die scheinbare Anionenkonzentration zu groß und führt zu einer zu kleinen Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante. In diesem Fall bieten sich Relaxationsverfahren an. Mit der Drucksprungmethode konnten hierbei konzentriertere Lösungen zwischen $10^{-2}M$ und $2 \cdot 10^{-1}M$ ohne Hydrolyse vermessen werden.

Nach den Abb. 17 und 18 erhält man für das 4,4',4"-trifluorsubstituierte und das unsubstituierte Trityltrifluoracetat in Acetonitril einen näherungsweise linearen Zusammenhang, wenn man die reziproke Relaxationszeit gegen die Wurzel der Einwaagekonzentration aufträgt. Die Relaxationszeiten zeigen dabei eine starke Konzentrationsabhängigkeit. Nimmt man einen bimolekularen Geschwindigkeitsmechanismus an, so kann nach Gleichung IV.1.13 geschlossen werden, daß offensichtlich für alle Einwaagekonzentrationen c die Beziehung $4f_{12}^2Kc \gg 1$ Gültigkeit besitzt. Die so gewonnenen Kurven liefern keinen eindeutigen Ordinatenabschnitt, was auf eine kleine Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} hinweist und qualitativ mit den NMR-Messungen übereinstimmt.

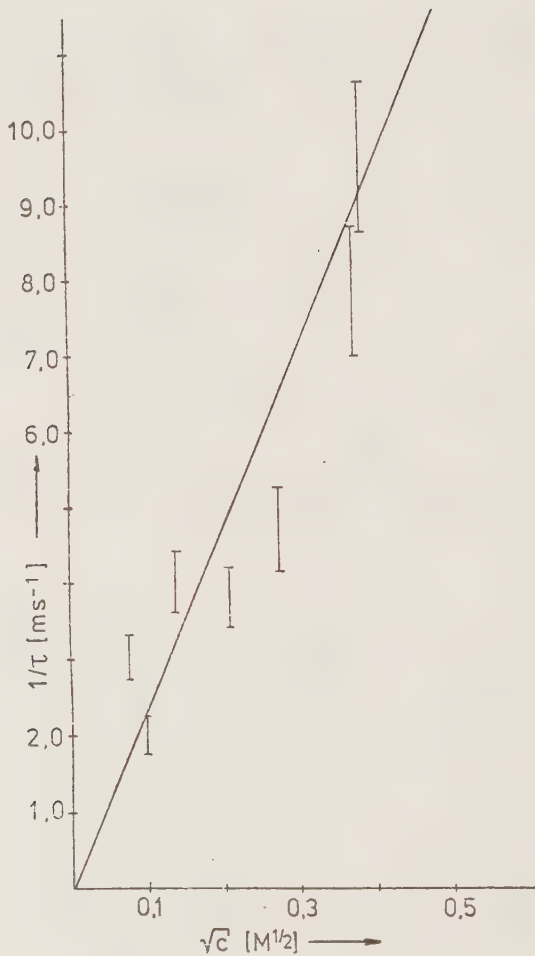


Abb. 17: Auftragung der reziproken Relaxationszeiten als Funktion der Wurzel der Bruttokonzentration für das System 4,4',4''-Trifluortriphenylmethyltrifluoracetat in Acetonitril bei 0°C.

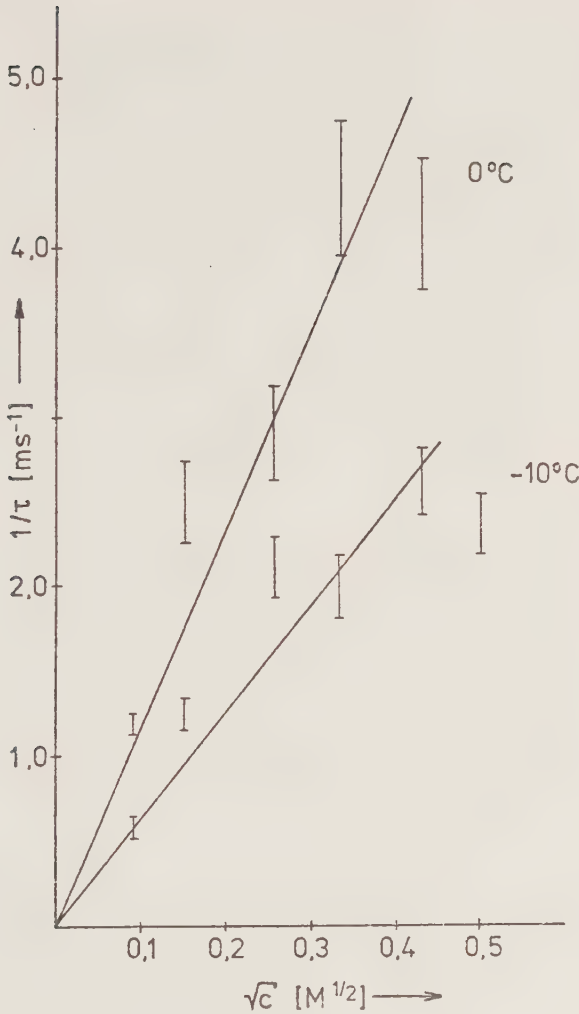


Abb. 18: Reziproke Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration für Trityltrifluoroacetat in Acetonitril bei 0°C und -10°C .

In den Abb. 17 und 18 liegen die gemessenen Relaxationszeiten für beide Systeme bei 0°C im Zeitbereich zwischen 100 μ s und 1ms. Mit den NMR-spektroskopisch erhaltenen Werten für die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} , die für das Trityltrifluoracetat in Acetonitril auf die Säurekonzentration Null extrapoliert wurde, sind nach dem in Kapitel IV.1 angegebenen Iterationsverfahren die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten k_{12} erhältlich. Für den unsubstituierten und den substituierten Ester ergeben sich bei 0°C folgende Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten:

$$\begin{array}{ll}
 k_{12}(0^\circ\text{C}) & \\
 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOCCF}_3 & (6\pm 2)10^6\text{M}^{-1}\text{s}^{-1} \\
 (\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{COOCCF}_3 & (6\pm 2)10^6\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}
 \end{array}$$

Im Vergleich zu den Relaxationsmessungen an Trityltrifluoracetaten in Acetonitril sind die Relaxationszeiten dieser Ionogene in Dimethylformamid erstaunlich lang. Bei 0°C betragen sie zwischen etwa einer und vier Millisekunden.

Die nur ganz schwache Färbung des Trityltrifluoracetats in Dimethylformamid wird plausibel, wenn man das UV-Spektrum betrachtet. Denn die für das Carbeniumion in Lösungsmitteln wie Acetonitril und Nitroalkanen [29] charakteristische Doppelbande bei 405 und 435 nm ist verschwunden. Stattdessen tritt eine intensive Bande bei 395 nm auf, deren zum sichtbaren Spektralbereich hin verschobene Schulter für die schwache Gelbfärbung des Dimethylformamids verantwortlich zu sein scheint. Bei Relaxationsmessungen mit der Temperatur-

sprungmethode [*] war für Trityltrifluoracetat in Dimethylformamid ein beträchtlicher Relaxationseffekt gefunden worden. Die Kinetik wird hierbei durch optische Indikation verfolgt. Die hiermit bei 405, 410 und 415 nm gemessenen Relaxationszeiten konnten jedoch zeitlich nicht aufgelöst werden. Um die Zeitkonstante der Temperatursprungapparatur ($\tau = RC$) zu verkleinern, wurde bei den Messungen Trifluoressigsäure zugegeben.

Die hierbei gemessenen Relaxationszeiten lagen für eine 0,1M Trifluoracetatlösung in Dimethylformamid bei Raumtemperatur unter 10 μ s. Dieser Effekt kann also nicht identisch sein mit den bei Drucksprungmessungen über Leitfähigkeitsindikation erhaltenen Meßwerten, die in Abb.19 zu sehen sind.

Im Gleichgewicht könnte eine sehr geringe Konzentration an Carbeniumionen vorhanden sein, deren Absorption im UV-Bereich von der auftretenden Schulter überdeckt wird. So ist es denkbar, daß beim Temperatursprungverfahren mit optischer Indikation die Kinetik zwischen den im Gleichgewicht befindlichen Carbeniumionen und den Trifluoracetatanionen beobachtet wird:



Der Drucksprungeffekt im Millisekundenbereich ist einer vollkommen anderen Reaktion zuzuordnen. Da das Dimethylformamid ein sehr starker Donator ist, erscheint es plausibel, daß Addukte mit dem Ionogen

[*] Für die Möglichkeit, Temperatursprungmessungen durchzuführen, sei Herrn Professor H. Hoffmann, Universität Bayreuth, gedankt.

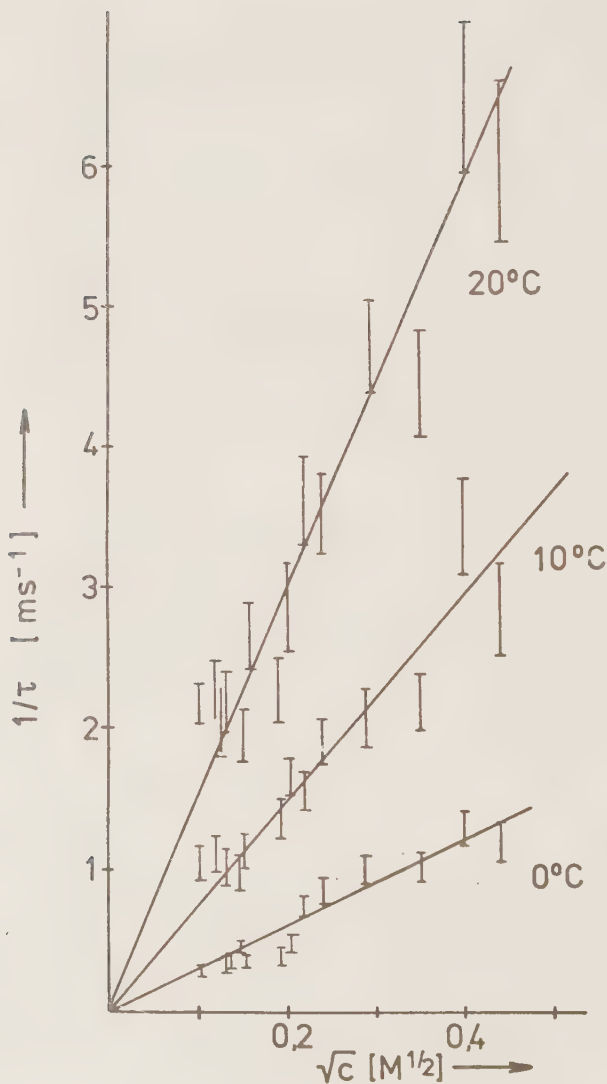
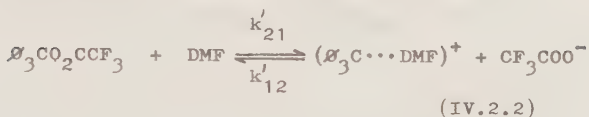


Abb. 19: Relaxationszeiten von Trityltrifluoroacetat in Dimethylformamid in Abhängigkeit von der Bruttokonzentration bei 20° , 10° und 0°C .

Trityltrifluoracetat gebildet werden:



Wie in Gleichung IV.2.2 ersichtlich, ist die Reaktion bei Druckänderung mit einer Leitfähigkeitsänderung verknüpft. Die Linearität innerhalb der gemessenen Konzentrationsabhängigkeit deutet, wie in Abb. 19 zu erkennen, auf einen bimolekularen Mechanismus hin.

Untersucht man das Trityltrifluoracetat in Dimethylformamid hydrolysefrei mit der Drucksprungmethode, so kann nur eine langsame Relaxationszeit mit Leitfähigkeitsindikation beobachtet werden. Tritt hingegen Hydrolyse auf, so macht sich eine schnelle Voramplitude bemerkbar, die mit der Drucksprungmethode nicht mehr aufgelöst werden kann. Diese Voramplitude ist wahrscheinlich auf eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes der Trifluoressigsäure zurückzuführen, da die kurze Relaxationszeit kompensiert wird, wenn man in die Referenzzelle Trifluoressigsäure von vergleichbarer Konzentration gibt. Dies wird verständlich, da die Trifluoressigsäure in Dimethylformamid beträchtlich stärker dissoziiert ist als in Acetonitril, wie schon in Kap. II.3 gezeigt werden konnte.

Für die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_{12} sowie die Aktivierungsparameter des Trityltrifluoracetats in Dimethylformamid ergaben sich bei 0°C folgende Werte:

$k_{12}(0^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{12}^{\ddagger}$	$\Delta S_{12}^{\ddagger}$
$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	kJ/Mol	J/KMol
$(8 \pm 1.5) 10^5$	48,7	47

V. HMO-Rechnungen am Tritylsystem

V.1. Störungsrechnung [30] für das HMO-Modell

Um das Verhalten des Tritylcarbeniumions zu verstehen, sollte die Auswirkung der Winkelverdrillung und Substitution auf die Ladung am Zentralatom und an den Ringatomen untersucht werden. Verwendet wurde dazu das HMO-Modell.

Der erste Schritt ist die Separation des σ - und π -Systems, die in Anbetracht der Orthogonalität gerechtfertigt ist. Diese Voraussetzung gilt nur für ebene π -Systeme. Die π -Bindung beschreibt man mit Hilfe von Mehrzentrenbindungen durch einen LCAO-Ansatz.

Für das ungestörte System lassen sich die orthonormierten Eigenfunktionen ψ_J wie folgt aus den Atomfunktionen ϕ_μ darstellen:

$$\psi_J = \sum_{\mu} c_{J\mu} \phi_{\mu} \quad (\text{V.1.1})$$

Mit dem dazugehörigen Eigenwert

$$\epsilon_J = \langle \psi_J | H | \psi_J \rangle \quad (\text{V.1.2})$$

erhält man folgende Beziehung:

$$\epsilon_J = \sum_{\mu} c_{J\mu}^2 \alpha_{\mu} + 2 \sum_{\mu\nu} c_{J\mu} c_{J\nu} \beta_{\mu\nu} \quad (V.1.3)$$

Dabei bedeutet $\mu\nu$ eine Summierung über Zentren, die verbunden sind.

Wenn man nur eine kleine Störung einführt, kann man sich in einer Taylorreihe auf die linearen Glieder beschränken:

$$\delta\epsilon_J = \frac{\partial\epsilon_J}{\partial\alpha_{\rho}} \delta\alpha_{\rho} + \frac{\partial\epsilon_J}{\partial\beta_{\sigma\tau}} \delta\beta_{\sigma\tau} + \dots \quad (V.1.4)$$

Mit den aus Gleichung V.1.3 zugänglichen partiellen Differentialquotienten erhält man:

$$\delta\epsilon_J = c_{J\rho}^2 \delta\alpha_{\rho} + 2c_{J\sigma} c_{J\tau} \delta\beta_{\sigma\tau} \quad (V.1.5)$$

Bei gleichzeitiger Störung des Systems an mehreren Stellen verhalten sich die Störungen 1. Ordnung additiv:

$$\delta\epsilon_J = \sum_{\rho} c_{J\rho}^2 \delta\alpha_{\rho} + 2 \sum_{\sigma\tau} c_{J\sigma} c_{J\tau} \delta\beta_{\sigma\tau} \quad (V.1.6)$$

$\rho, \sigma\tau$ bedeutet, daß über die gestörten Coulomb- bzw. Resonanzintegrale zu summieren ist.

Besitzen zwei oder mehrere Eigenfunktionen den gleichen Eigenwert, was beim Tritylsystem sowohl symmetrie- als auch zufallsbedingt auftritt, so ist für die Störungsrechnung 1. Ordnung eine Linearkombi-

nation der entarteten Eigenfunktionen anzusetzen, da die gestörten Eigenwerte sonst willkürlich von der Wahl der Eigenfunktionen abhängen.

Die Störung ändert natürlich auch die Gesamtenergie E . Für Eielektronenmolekülorbitale gilt für die Gesamt- Π -Energie E einfach:

$$E = \sum_J b_J \epsilon_J \quad b_J = 0, 1, 2 \quad (V.1.7)$$

wobei b_J die Besetzungszahl des J -ten MOs angibt. Eine Variation in E führt zu:

$$\delta E = \sum_J b_J \delta \epsilon_J \quad (V.1.8)$$

Einsetzen der verallgemeinerten Beziehung für $\delta \epsilon_J$ und Vertauschen der Summationsindizes ergibt:

$$\delta E = \sum_{\rho} \sum_J b_J c_{J\rho}^2 \delta \alpha_{\rho} + 2 \sum_{\sigma\tau} \sum_J b_J c_{J\sigma} c_{J\tau} \delta \beta_{\sigma\tau} \quad (V.1.9)$$

$\sum_J b_J c_{J\rho}^2$ ist nichts anderes als die Elektronenladung am Zentrum ρ und wird mit q_{ρ} oder Ladungsordnung bezeichnet. $\sum_J b_J c_{J\sigma} c_{J\tau}$, die allgemeine Bindungsordnung $P_{\sigma\tau}$, ist ein Maß für die Bindungsstärke.

Mit diesen Abkürzungen ergibt sich:

$$\delta E = \sum_{\rho} q_{\rho} \delta \alpha_{\rho} + 2 \sum_{\sigma\tau} P_{\sigma\tau} \delta \beta_{\sigma\tau} \quad (V.1.10)$$

Während bei der Störungsrechnung 1. Ordnung die ungestörten Eigenfunktionen auch für das gestörte Sy-

stem gelten, werden im Fall der Störungsrechnung 2. Ordnung für die gestörten Molekülorbitale Linearkombinationen der ungestörten Eigenfunktionen angesetzt.

Für verschiedene simultan erfolgte Störungen in α und β lautet die Taylorentwicklung einer Funktion mit mehreren Variablen folgendermaßen:

$$\delta E = \frac{1}{1!} \left\{ \sum_{\rho} \delta \alpha_{\rho} \frac{\partial}{\partial \alpha_{\rho}} + \sum_{\sigma \tau} \delta \beta_{\sigma \tau} \frac{\partial}{\partial \beta_{\sigma \tau}} \right\} E + \frac{1}{2!} \left\{ \sum_{\rho} \delta \alpha_{\rho} \frac{\partial}{\partial \alpha_{\rho}} + \sum_{\sigma \tau} \delta \beta_{\sigma \tau} \frac{\partial}{\partial \beta_{\sigma \tau}} \right\}^2 E + \dots$$

(V.1.11)

Dabei gilt für die Störung erster Ordnung mit Berücksichtigung der linearen Glieder:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_{\rho}} \equiv q_{\rho} \qquad \frac{\partial E}{\partial \beta_{\sigma \tau}} \equiv 2p_{\sigma \tau}$$

(V.1.12)

Für die Störung zweiter Ordnung lauten die partiellen Differentialquotienten folgendermaßen:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_{\rho}^2} \equiv \frac{1}{\beta} \Pi_{\rho, \rho} \qquad \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_{\rho} \partial \beta_{\sigma \tau}} \equiv \frac{1}{\beta} \Pi_{\rho, \sigma \tau}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \beta_{\sigma \tau}^2} \equiv \frac{1}{\beta} \Pi_{\sigma \tau, \sigma \tau} \qquad \frac{\partial^2 E}{\partial \beta_{\sigma \tau} \partial \alpha_{\rho}} \equiv \frac{1}{\beta} \Pi_{\sigma \tau, \rho}$$

(V.1.13)

Dabei bedeutet $\Pi_{\rho, \rho}$ die Atom-Atom-Polarisation, $\Pi_{\rho, \sigma \tau}$ die Atom-Bindungs-Polarisation und $\Pi_{\sigma \tau, \sigma \tau}$ die Bindungs-Bindungspolarisation. Sind die Indizes gleich, so ist jeweils Selbstpolarisation zu schrei-

ben.

Die in der Literatur tabellierte Bindungs-Atom-Polarisierbarkeit ist in ihren Indizes nicht symmetrisch. Deshalb ist folgender Zusammenhang zu berücksichtigen:

$$\Pi_{\rho, \sigma\tau} = 2\Pi_{\sigma\tau, \rho} \quad (\text{V.1.14})$$

Die Ladungsordnung q , die allgemeine Bindungsordnung P und die verschiedenen Polarisierbarkeiten

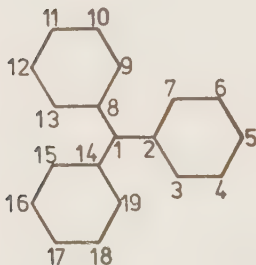
Π sind Tabellenwerken zu entnehmen [31].

Zur Berechnung der Ladungsordnung q' bei gleichzeitiger Änderung eines oder mehrerer Coulomb- und Resonanzintegrale gilt für die Störung erster Ordnung in q folgende Beziehung:

$$q'_\mu = q_\mu + \sum_{\rho} \frac{\partial q_\mu}{\partial \alpha_\rho} \delta \alpha_\rho + \sum_{\sigma\tau} \frac{\partial q_\mu}{\partial \beta_{\sigma\tau}} \delta \beta_{\sigma\tau} \quad (\text{V.1.15})$$

V.2. Ergebnisse der Rechnungen am Tritylcarbeniumion

Zur Beschreibung der Ladungen im Triphenylcarbeniumion benötigt man aus Symmetriegründen nur fünf Ladungsdichten.



Dazu ist zunächst die Numerierung der Kohlenstoffatome im Tritylcarbeniumion nötig. Verwendet werden die Atome mit den kleinsten Indizes. Mit der in Gl. V.2.9 definierten π -Ladungsordnung q_μ erhält man nach Gl. V.2.1

$$\zeta_{\mu} = 1 - q_{\mu} \quad (\text{V.2.1})$$

die π -Ladung am Zentrum μ . ζ_{μ} wird π -Ladungsdichte genannt.

Für die Änderung der π -Ladungsordnung im Falle einer Verdrillung um die zentralen Bindungen und einer p,p',p"-Substitution erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\delta q_{\mu} = \sum_{\rho} \Pi_{\mu,\rho} \delta \alpha_{\rho} + \sum_{\sigma,\tau} \Pi_{\mu,\sigma\tau} \delta \beta_{\sigma\tau} \quad (\text{V.2.2})$$

Der erste Summenterm beschreibt die Änderung der Ladungsordnung durch Substitution, da dabei das Coulombintegral am Substitutionsort verändert wird. Für elektronendrückende Gruppen gilt $\delta \alpha < 0$, für elektronenziehende $\delta \alpha > 0$. Der zweite Term ist eine Summation über die Änderung von Resonanzintegralen, wie sie zum Beispiel bei Winkelverdrillung auftreten.

Zunächst soll nur der Einfluß der Verdrillung auf das unsubstituierte Tritylssystem untersucht werden. Dazu benötigt man den zweiten Summenterm in Gl. V.3.2.

Wenn ein Phenylring um den Winkel ϕ gedreht wird, so ändert sich das Resonanzintegral nach der Beziehung

$$\beta_{\sigma\tau} = \beta \cdot \cos \phi \quad \delta \beta_{\sigma\tau} = \beta (\cos \phi - 1) \quad (\text{V.2.3})$$

Verändert werden sollten dabei die Resonanzintegrale $\beta_{1,2}$, $\beta_{1,8}$ und $\beta_{1,14}$. Für alle Winkelverdrillungen ($0^\circ < \phi < 90^\circ$) ist $\delta \beta$ negativ. Da alle drei

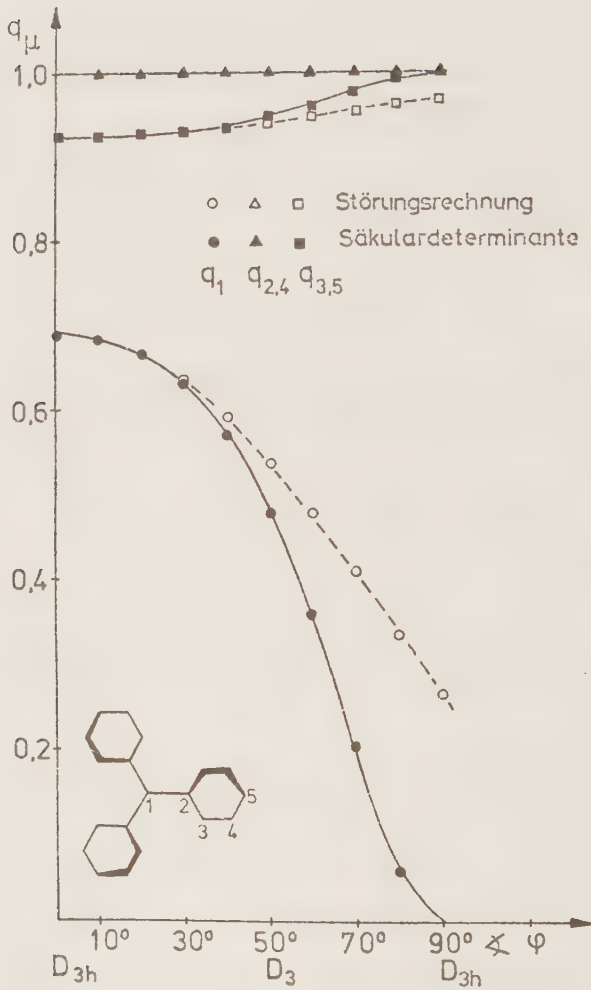


Abb. 20: Ladungsordnung q_μ des Tritylcarbeniumions in Abhängigkeit vom Drehwinkel φ .

zentralen Bindungen um den gleichen Winkel nach Betrag und Richtung gedreht werden sollen, geht $\delta\beta_{\sigma\tau}$ in $\delta\beta$ über und kann vor das Summenzeichen gezogen werden. Vorzeichen und Betrag der Summe geben dann eine Aussage über Größe und Richtung der Ladungsverschiebung.

In Abb. 20 ist die Ladungsdichte q_{μ} in Abhängigkeit von der Winkelverdrillung aufgetragen, die sowohl mit der Störungsrechnung 1. Ordnung als auch durch Lösen der zugehörigen Säkulargleichung [32] erhalten wurde.

Mit zunehmender Winkelverdrillung nimmt am Zentralatom die positive Ladung immer mehr zu, während sie in ortho- und para-Stellung abnimmt. Die Ladungsordnung am Atom 2 und in der meta-Stellung bleibt von der Verdrillung unbeeinflusst.

Die Auswirkungen der Substitution auf das Triphenylcarbeniumion wurden mit dem HMO-Modell ebenfalls untersucht. Bei der para-Substitution wird der Einfachheit halber der gleiche Substituent für die Positionen 5, 11 und 17 angenommen. Hier entfällt ebenfalls der Index für $\delta\alpha$ und die Größe $\delta\alpha$ kann vor das Summenzeichen geschrieben werden.

Als Substituent fand die Methylgruppe Verwendung, für die bei induktiver Störung $\delta\alpha = -0,5\beta$ vorgeschlagen [33] wird. Dazu wurde für das Carbeniumion eine D_3 -Symmetrie mit einer Winkelverdrillung der Phenylringe von 30° angenommen.

Beim induktiven Modell wird nur das Coulombintegral am Substitutionsort verändert. Ein elektronendrückender Substituent schirmt durch Elektronenübertragung die Kernladung am substituierten Atom ab, wodurch das p_z -Orbital destabilisiert wird.

Beim isokonjugierten Modell der Störung bezieht man

die Substituentengruppe in die Konjugation mit ein. Dabei kann sie sich mit einem p_z -Orbital oder hyperkonjugativ beteiligen.

Dieses letztgenannte Modell der Störung wurde nicht verwendet, da durch die zunehmende Anzahl der Parameter die Übersichtlichkeit des HMO-Modells verlorengehen würde.

Trägt man die Ladungsdichte der fünf für das Carbeniumion repräsentativen C-Atome in Abb. 21 auf, so ergibt sich für die substituierte Spezies eine ausgeglichene Ladungsverteilung als für das unsubstituierte System. Weiterhin ist zu erkennen, daß durch Substitution positive Ladung vom Zentralatom zu den Phenylringen abgewandert ist.

Die Berechnung der Ladungsordnung q_μ als Funktion des Verdrillungswinkels ϕ und der Substitution in 4,4',4"-Stellung führt, wie in der Abb. 22 ersichtlich, am Zentralatom zu einer Erniedrigung der positiven Ladung durch Substitution und zu einer Erhöhung durch die Verdrillung.

Für das Atom 2 erhält man durch Substitution, wie Störungsrechnungen ergeben, eine Erhöhung der Ladungsordnung, wohingegen die Verdrillung keinen Einfluß auf die Ladungsordnung ausübt. Das ist identisch mit einer kleinen negativen Ladung an den Atomen 2,8 und 14. Löst man jedoch die zugehörige Säkulargleichung, so kann man zeigen, daß durch Verdrillung diese negative Ladung noch geringfügig erhöht wird.

Für die ortho-Positionen 3,719 geht der Effekt der Verdrillung und der Substitution in die gleiche Richtung, d.h. die positive Ladung nimmt minimal ab.

In der meta-Position tritt durch die Substitution negative Ladung auf, die durch Verdrillung noch

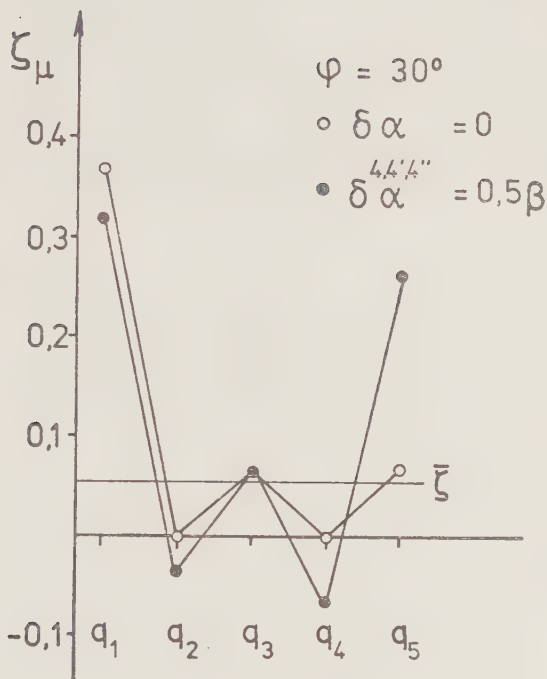


Abb. 21: Ladungsdichte ζ_μ bei einem
 Verdrillungswinkel von 30° ohne
 und mit 4,4',4''-Substitution.
 $\bar{\zeta}$ bedeutet die durchschnittliche
 Ladungsdichte.

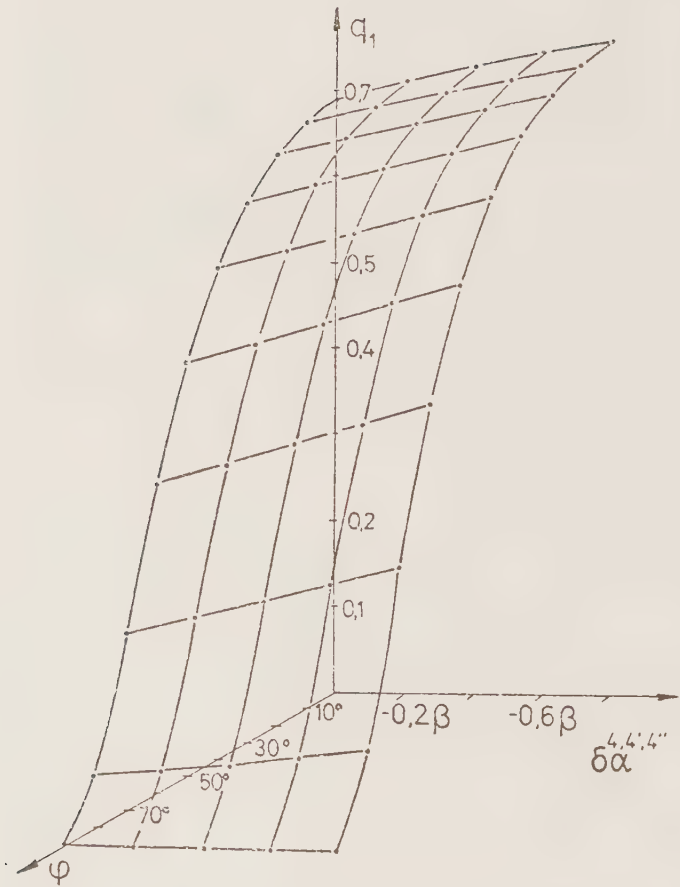


Abb. 22: Ladungsordnung q am Zentralatom eines 4,4',4"-substituierten Tritylcarbenium-ions in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel φ und der Störung in Parastellung.

ganz minimal erhöht wird.

In para-Stellung nimmt die positive Ladung durch Verdrillung leicht ab, die Substitution bewirkt jedoch insgesamt eine Zunahme der positiven Ladung.

Für die Gesamt- π -Energie sowohl des unsubstituierten als auch des 4,4',4"-substituierten Tritylcarbeniumions existiert im HMO-Modell kein Minimum in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel ϕ . Die Rechnung zeigt nur eine monoton zunehmende Destabilisierung.

VI. Diskussion

Die Ionisation beziehungsweise Dissoziation einer ionogen gebauten Triphenylmethylverbindung ist ein Gleichgewichtsprozeß, der von der Stabilität des Triphenylcarbeniumions, der Wahl der Abgangsgruppe und vor allem auch vom Lösungsmittel abhängt. Löst man das Ionogen Trityltrifluoracetat in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder 1,1,2,2-Tetrachloräthan, so weist die schwache Gelbfärbung der Lösung und die Linienverbreiterung im ^{19}F -NMR-Spektrum auf die Ionisation beziehungsweise Dissoziation des Esters hin. Der gleiche Effekt tritt auch in Lösungsmitteln mit größerer Donizität und beträchtlich höheren Dielektrizitätskonstanten wie bei Acetonitril, Nitromethan und Propylencarbonat auf. Kühlt man die Lösungen ab, so verblaßt die gelbe Farbe, bedingt durch die Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Ionogens. Bei keiner dieser Lösungen konnten im NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur zwei Signale gefunden werden, die der dissoziierten beziehungsweise undissoziierten Spezies zugeordnet werden können.

Davon gänzlich verschieden ist die Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichts von 4,4',4"-Trimethoxytritylchlorid in Methylenchlorid. Mit zunehmender Abkühlung wandert das Signal für die Methoxygruppe nach tieferem Feld, bis es schließlich die gleiche Verschiebung wie das ionisch gebaute 4,4',4"-Trimethoxytriphenylmethylperchlorat oder das -hexachloroantimonat aufweist. Selbst bei -77°C konnte kein getrenntes Signal für die kovalente und die ionische Form erhalten werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren für NMR-spektroskopische Messungen zu schnell. Aus der ausgemittelten chemischen Verschiebung kann nach Gleichung III.1.8 die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ermittelt werden. Auch bei den von Kessler und Feigel in flüssigem Schwefeldioxid bzw. Methylenchlorid untersuchten Verbindungen Tritylchlorid [34], 4,4',4"-Trisdimethylaminotritylazid [35] und 4,4',4"-Trimethoxytritylrhodanid [6] verschiebt sich beim Abkühlen das Gleichgewicht zugunsten der ionisierten Spezies. Das gute Ionisierungsvermögen des Schwefeldioxids ist auf die Bildung eines Elektronenpaardonator-Elektronenpaarakzeptor-Komplexes zwischen dem Lösungsmittel und den Halogenid- bzw. Pseudohalogenidionen zurückzuführen [36]. Es kann somit gefolgert werden, daß nur bei einer wirksamen Anionensolvatation die Dissoziationsreaktion des Ionogens exotherm abläuft. Im Falle des Trityltrifluoracetats in Acetonitril und in halogenierten Kohlenwasserstoffen ist dies aber im Gegensatz zum Tritylchlorid [34] in flüssigem Schwefeldioxid nicht gewährleistet.

Die Dissoziation von Ionogenen kann also durch Solvationseffekte gesteuert werden. Dabei werden Anionen durch Elektronenakzeptoren solvatisiert, was besonders effektiv durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Anion und Lösungsmittel bewerkstelligt werden kann. Prinzipiell könnte auch Kationensolvatation mit starken Donatoren herangezogen werden. Im Falle der Carbeniumionen verbietet es sich jedoch, derartige Lösungsmittel anzuwenden, da sonst Addukte [12] gebildet werden, die keine planare Struktur mehr besitzen. Deshalb scheint die Anionensolvatation durch Säuren besonders vorteilhaft zu sein, zumal der Einfluß von Säuren auf die Bildung von Carbeniumionen für den Organiker von Interesse sein dürfte. So wurde in den Lösungsmitteln Acetonitril und Dimethylformamid untersucht, wie sich das Dissoziationsgleichgewicht des Ionogens Trityltrifluoracetat bei Zugabe von Trifluoressigsäure verändert.

In Acetonitril ist nach Leitfähigkeitsmessungen (vgl. II.2) Trifluoressigsäure eine sehr schwache Säure, in dem basischeren Dimethylformamid (vgl. II.3) hingegen beträchtlich dissoziiert und als schwache bis mittelstarke Säure zu bezeichnen. Fügt man nun zu den Lösungen von Trityltrifluoracetat in Acetonitril und Dimethylformamid überschüssige Trifluoressigsäure hinzu, so erhält man den in Abb. 1 und Abb. 4 gezeigten Verlauf. Für das Lösungsmittel Dimethylformamid findet man bei höheren Säurekonzentrationen die gleiche Leitfähigkeit wie für die reine Säure. Das wird verständlich, da die Trifluoracetatanionen der dissoziierten Säure die Dissoziation des Ionogens zurückdrängen. Völlig abweichend davon ist das Verhalten im nur

schwach basischen Acetonitril. Hier ist im betrachteten Konzentrationsbereich die Leitfähigkeit des Gemisches um mehr als einen Faktor von zehn größer als die Summe der individuellen Leitfähigkeiten. Dabei tritt also eine säurekatalysierte Carbeniumionenbildung auf. Aufgrund der Anionensolvatation des Ionogens ($T(TFA)$) durch die Trifluoressigsäure ($H(TFA)$) wird das Gleichgewicht auf die Seite der ionisierten bzw. dissoziierten Spezies verschoben, wie die Absorption der Lösungen bei ca. 430 nm zeigt. Dieser Effekt wird in Dimethylformamid nicht beobachtet, da die zugegebene Säure in einer Konkurrenzreaktion vom Lösungsmittel gebunden wird.

Eine detailliertere Analyse der Ursachen für die Dissoziation von Ionogenen wie etwa Trityltrifluoracetat kann durch die Diskussion der Dissoziations- und Bildungsgeschwindigkeitskonstanten gegeben werden. Dies soll sowohl an reinen Ionogenlösungen als auch unter Säurezugabe vorgenommen werden.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, nehmen die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Fluorsubstitution in Parastellung zu. Für das 4,4',4"-Trifluorderivat beträgt dabei der Wert etwa das Fünffache des unsubstituierten Esters. Die Aktivierungsentropien sind negativ, da die Solvensmoleküle im polaren Übergangszustand relativ zum Ausgangszustand (Ionogen) stärker geordnet vorliegen. Mit zunehmender Einführung von Fluor- atomen in Parastellung werden die Aktivierungsentropien weniger stark negativ, was auf eine zunehmende Ladungsdelokalisierung durch die π -Substituenten hinweist und durch HMO-Rechnungen plau-

sibel gemacht werden konnte (vgl. Kap. V.2). Dabei erfahren die Lösungsmittelmoleküle beim unsubstituierten Tritylester durch die vorwiegend auf das zentrale Kohlenstoffatom lokalisierte positive Ladung eine stärkere Orientierung als durch die delokalisierte Ladung bei den fluorsubstituierten Trityltrifluoracetaten.

Durch die Fluorsubstitution nimmt die Aktivierungsenthalpie für den Dissoziationsvorgang zu, wie aus Tab. 3 ersichtlich ist. Dies könnte dahingehend interpretiert werden, daß bei einer stark delokalisierten Ladungsverteilung die Lösungsmittelmoleküle weniger effizient durch Solvatationseffekte in den Dissoziationsvorgang eingreifen.

Tabelle 3: Bildungsgeschwindigkeitskonstanten k_{12} und Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} sowie Aktivierungsparameter für Trityltrifluoracetat und seine Derivate in Acetonitril

	$k_{12}(0^\circ\text{C})$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{21}(0^\circ\text{C})$ s^{-1}	$\Delta H_{21}^\ddagger$ kJ/Mol	$\Delta S_{21}^\ddagger$ J/KMol
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOCCF}_3$	$(6 \pm 2)10^6$	$6,9 \pm 0,4$	44,9	-63,0
$(\text{FC}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOCCF}_3$	-	$9,0 \pm 0,9$	-	-
$(\text{FC}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOCCF}_3$	-	$16,9 \pm 1,7$	56,3	-14,1
$(\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{COOCCF}_3$	$(6 \pm 2)10^6$	$23,3 \pm 2,3$	53,2	-22,8

Für die von H. Kessler und M. Feigel untersuchten Tritylverbindungen in flüssigem Schwefeldioxid ergaben sich beträchtliche Unterschiede in den Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten, wie aus Tab. 4 her-

vorgeht.

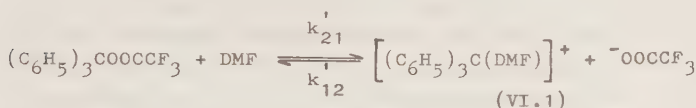
Tab. 4: Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} und Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$ und -entropien $\Delta S^\ddagger$ für die aufgeführten Verbindungen in flüssigem Schwefeldioxid nach H. Kessler und M. Feigel [6,34].

	$k_{21}(0^\circ\text{C})$ s^{-1}	$\Delta H_{21}^\ddagger$ kJ/Mol	$\Delta S_{21}^\ddagger$ J/KMol
$(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{CNCS}$	1,4	52,3	-48,1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$	$1,8 \cdot 10^3$	25	-90

Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante ist für das Chloridanion besonders groß, da hier infolge der hohen Ladungsdichte besonders starke Anionensolvatation vorliegt. Darauf weist die relativ geringe Aktivierungsenthalpie und die stark negative Aktivierungsentropie hin. Der wesentliche Beitrag zur Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} wird also durch die Natur des Anions geliefert. Eine Ringsubstitution mit π -Donatoren würde, wie die eigenen Messungen an fluorierten Trityltrifluoracetaten zeigen, zu einer Beschleunigung des Dissoziationsvorganges führen.

Für den Chemiker sehr viel interessanter und realistischer ist jedoch eine spezifische Anionensolvatation durch Säuren. So konnte (vgl. Kap. III.2) gezeigt werden, daß die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} des Trityltrifluoracetats in Acetonitril eine Funktion der zugegebenen Trifluoressigsäure ist. Der Plateauwert für die Geschwindigkeitskonstante k_{21} kann der Bildung eines 1:1-Komplexes zwischen dem Ionogen Trityltrifluoracetat und der Trifluoressigsäure zugeschrieben werden.

Wie die Elektronenanregungsspektren zeigen, liegen im Lösungsmittel Acetonitril eindeutig sp^2 -hybridisierte Carbeniumionen vor. Löst man jedoch Trityltrifluoracetat in Dimethylformamid, das ein starker Donor ist, so fehlt die charakteristische Absorption im Bereich von etwa 400 - 440 nm. Die im Gebiet der Carbeniumionenabsorption auftretende Schulter könnte einer geringen Konzentration an Carbeniumionen zugeordnet werden. Es wäre möglich, daß das Fehlen der charakteristischen Absorption auf ein Dimethylformamidaddukt mit sp^3 -Hybridisierung zurückzuführen ist, das nach folgender Reaktionsgleichung gebildet wird:



Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21}' wurde aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen erhalten und ist der Tab. 5 zu entnehmen. Wie in Kap. III.3 der Abb. 13 zu erkennen ist, fehlt die in Acetonitril zu beobachtende Säurekatalyse. Das ist plausibel, da das Lösungsmittel deutlich basischer ist als das Trityltrifluoracetat und in einer Konkurrenzreaktion die Protonierung des Esters verhindert.

Tab. 5: Bildungsgeschwindigkeitskonstanten k_{12}' und Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21}' sowie Aktivierungsparameter für Trityltrifluoracetat gemäß Gl. VI.1 in Dimethylformamid

$k_{12}'(0^\circ C)$ $M^{-1}s^{-1}$	$\Delta H_{12}^\ddagger$ kJ/Mol	$\Delta S_{12}^\ddagger$ J/KMol	$k_{21}'(0^\circ C)$ s^{-1}	$\Delta H_{21}^\ddagger$ kJ/Mol	$\Delta S_{21}^\ddagger$ J/KMol
$(8 \pm 1.5) 10^5$	48,7	47	$3,3 \pm 0,3$	53,7	-37,5

Wie der Tab. 3 entnommen werden kann, sind die aus Relaxationsmessungen erhältlichen Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten für den unsubstituierten Ester und das 4,4',4"-Trifluorderivat mit $6 \pm 2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ von vergleichbarer Größe. Diese Werte sind allerdings mit beträchtlichen Meßfehlern behaftet, da die Relaxationsamplituden wegen des kleinen Dissoziationsgrades gering sind. Die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der dissoziierten Spezies durch elektronendrückende Substituenten beruht also vorwiegend auf einer größeren Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten.

Im Vergleich dazu ermittelten Dorfman und de Palma [37] bei ihren Pulsradiolyseexperimenten für Triäthylchlorid und -jodid in 1,2-Dichloräthan bei 20°C für die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante Werte zwischen $4 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Das sind aber Werte, die nahezu einer diffusionskontrollierten Reaktion entsprechen.

Freedman [38] et alii hingegen erhielten für das 4,4',4"-Trimethyltriäthylchlorid in Methylenchlorid bei -56°C einen Wert von $3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was abgeschätzt bei Raumtemperatur zwischen $10^6 - 10^7 \cdot \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt. Die Diskrepanz von drei Zehnerpotenzen in einem sehr ähnlichen Lösungsmittel ist etwas unwahrscheinlich. Es ist zu vermuten, daß Freedman, der den Wert aus Gleichgewichtsmessungen (UV-Spektroskopie) und NMR-Daten für die Dissoziationsgeschwindigkeit erhielt, ebenso wie viele andere Autoren vorwiegend einen Hydrolyseeffekt gemessen hat. Es ist nicht ohne weiteres ersichtlich, wovon die Größe der Ionenrekombinationsgeschwindigkeitskonstanten abhängt. Hält man Lösungsmittel und angegriffenes Substrat fest, so ordnet man einem angreifenden Teilchen eine umso größere Nukleophilie

zu, je schneller es reagiert. Die Nukleophilie korreliert mit Größen wie Basenstärke und Polarisierbarkeit, ohne ihnen aber direkt proportional zu sein. Dies ist verständlich, da die Basizität auf eine Koordination einer Base mit einem Proton und Nukleophilie auf die Koordinationsfähigkeit eines Nukleophils mit z.B. einem Kohlenstoffatom bezogen ist. Darüberhinaus ist die Basizität eine thermodynamische Größe, Nukleophilie ein kinetischer Begriff.

Als Beispiel dafür kann das Azid- und das Acetation dienen. Für beide liegt der pK_s -Wert zwischen 4,7 und 4,8 [39]. Dennoch ist das Azidion ein um Zehnerpotenzen reaktiveres Nukleophil als das Acetation [40].

So wurden Gleichungen aufgestellt, die es gestatten sollten, Geschwindigkeitskonstanten bei Substitutionsreaktionen quantitativ zu erfassen. Swain [41] formulierte hierzu eine vierparametrische Gleichung, der ein Stoß- und Zugmechanismus zugrunde liegt. Die Lösungsmittelmoleküle "ziehen" hierbei die austretende Gruppe heraus, das Nukleophil ist der Stoßpartner. Einige Unstimmigkeiten lassen gewisse Zweifel am physikalischen Gehalt der Gleichung von Swain aufkommen, obwohl sie für Vorhersagen durchaus von praktischem Wert ist.

Edward und Pearson [42] versuchten das Problem mit der Polarisierbarkeit und der Basizität anzugehen. Die erste derartige Gleichung, die allerdings bei einem Wechsel zu anderen Lösungsmitteln zu stark streuenden Werten führte, formulierten jedoch Winstein und Grunwald [43].

In neuerer Zeit schlug Ritchie [5] für Tropylium-, Trityl- und Aryldiazoniumionen eine Nukleophiliegröße N_+ vor, die er als $N_+ = 1g \, k_N / k_{H_2O}$ definiert.

Dabei soll unter k_N die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante zwischen beliebigen Nukleophilen und Carbeniumionen in einem frei wählbaren Lösungsmittel verstanden werden. Die Größe k_{H_2O} ist die Geschwindigkeitskonstante zwischen dem gleichen Carbeniumion in Wasser mit dem Lösungsmittel Wasser. Wie er nun zeigen konnte, ist dieser N_+ -Wert unabhängig vom Carbeniumion und von den absoluten Geschwindigkeitskonstanten. Dieser Befund legt nahe, den N_+ -Wert mit der Solvation des Nukleophils in Verbindung zu bringen. Ein höherer N_+ -Wert eines Nukleophils sollte also mit einer niedrigeren Solvationsenergie verknüpft sein und umgekehrt. Sehr schön läßt sich dieser Solvationseffekt an der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante von Trityltrifluoressigsäure erkennen. Wie durchgeführte Drucksprungmessungen [*] zeigen, nehmen die Relaxationsamplituden in Abhängigkeit von der zugesetzten Säuremenge zu. Das weist auf eine Zunahme des Dissoziationsgrades α des Ionogens hin, der, wie gezeigt werden kann, bei $\alpha = 1/2$ einen Maximalwert erreicht.

Wie die Analyse der Drucksprungmessungen in Verbindung mit NMR-Daten (vgl. III.2) zeigt, beruht der Haupteffekt der Verschiebung des Gleichgewichtes bei Säurezugabe auf einer drastischen Verminderung der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante (Tab. 5). Dieser Befund läßt sich zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß die Nukleophilie des Trifluoroacetatanions durch die Solvation mit überschüssiger Trifluoressigsäure stark reduziert wird. Äquivalent dazu läßt sich der gleiche Sachverhalt auch durch die hohe Akzeptorstärke der Trifluoressigsäure nach

[*] H. Fackler, Diplomarbeit Universität
Erlangen-Nürnberg, 1981.

Gutmann [44] beschreiben. In Tabelle 6 ist die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} in Abhängigkeit von der zugefügten Trifluoressigsäure aufgeführt. Bei einer Trifluoressigsäurekonzentration von 0,3 M ist die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante um etwa den Faktor dreißig kleiner als ohne Säurezusatz.

Der Tabelle ist weiterhin zu entnehmen, daß mit zunehmender Säuremenge die Aktivierungsenthalpie zunimmt. Vor der eigentlichen Ionogenbildung muß das Anion desolvatisiert, seine Solvathülle also abgestreift werden. Die Arrhenius-Aktivierungsenergie setzt sich dann additiv aus der wahrscheinlich positiven Desolvatationsenthalpie des Trifluoracetatanions und der Aktivierungsenergie für die Rekombination der Tritylionen mit den "nackten" Anionen zusammen.

Tab. 6: Bildungsgeschwindigkeitskonstanten k_{12} und Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} sowie Aktivierungsparameter für Trityltrifluoracetat in Gemischen von Acetonitril und Trifluoressigsäure der Konzentration $c_H(\text{TFA})$

$c_H(\text{TFA})$ M	$k_{12}(0^\circ\text{C})$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\Delta H_{12}^\ddagger$ kJ/Mol	$\Delta S_{12}^\ddagger$ J/KMol	k_{21} s^{-1}	$\Delta H_{21}^\ddagger$ kJ/Mol	$\Delta S_{21}^\ddagger$ J/KMol
0	$(6 \pm 2)10^6$	-	-	$6,9 \pm 0,4$	44,9	-63,9
0,1	$(8,2 \pm 0,8)10^5$	29,7	-22	11	44	-62,8
0,3	$(1,7 \pm 0,17)10^5$	39	-9,4	11	44	-62,8

Durch Zugabe von Säure zu einer Lösung des Ionogens Trityltrifluoracetat in Acetonitril kann das Gleichgewicht also weitgehend auf die Seite der Ionen verschoben werden. Zu einem geringen Teil ist dies auf die

Solvatation der im Ionogen gebundenen Trifluoracetatanionen zurückzuführen. Dies macht sich in einer Zunahme der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante bemerkbar. Der wesentliche Effekt beruht jedoch auf der Verminderung der Ionenrekombinationsgeschwindigkeitskonstante durch Anionensolvatation.

VII. Experimenteller Teil

VII.1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Wegen der außerordentlichen Hydrolyseempfindlichkeit der Tritylhalogenide, -trifluoracetate und -sulfonate mußte bei allen Operationen auf extremen Feuchtigkeitsausschluß geachtet werden. Deshalb wurden alle Arbeiten stets sorgfältig unter Inertgasschutz durchgeführt.

Durch eine zwischen dem Bombenventil und dem Druckminderventil angebrachte Oxisorbpatrone (Messer-Griesheim) konnte das ausschließlich als Inertgas verwendete Argon von restlichen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit werden.

Bei Lösungsmitteln und Lösungen wurde auf die Verwendung von Schliffett verzichtet und alle Glasverbindungen waren mit Teflonmanschetten gedichtet. Durchlaßhähne, die mit Flüssigkeit in Berührung kamen, waren aus Teflon gefertigt.

VII.2. Trocknungsmittel

VII.2.1. Handhabung und Aufbereitung der verwendeten Molekularsiebe [45]

Sowohl neue als auch gebrauchte Molekularsiebe werden zur Entfernung von Staubanteilen gut mit Wasser

gewaschen und bei etwa 200°C im Trockenofen getrocknet. Um die neuen Molekularsiebe nicht zu zerstören, setzt man sie vor dem Waschen der Luft aus. Dadurch verhindert man, daß die dabei freiwerdende Adsorptionswärme zu einer Überhitzung der Molekularsiebe führt.

In einem Heizofen wurden die vorgetrockneten Molekularsiebe im Quarzrohr unter Anlegen eines Diffusionsvakuums bei 350°C mehrere Stunden ausgeheizt.

VII.2.2. Darstellung der Natrium-Kalium-Legierung [46]

78 g (2 mol) metallisches Kalium und 16 g (0,7 mol) Natrium werden in einem Rundkolben von 500 ml Inhalt unter Inertgas in 100 ml getrocknetem technischen Xylol gelinde erwärmt, bis beide Metalle vollständig geschmolzen sind. Es empfiehlt sich, Verkrustungen des Kalium- und Natriummetalls zuvor mit Petroleumbenzin, dem etwas Isopropyl - oder Butylalkohol zugesetzt wurde, zu entfernen und die Metalle mit Petroleumbenzin von anhaftenden Alkoholresten zu befreien. Dann werden 50 ml mit Molekularsieb $4 \text{ \AA}$ getrocknetes Diglyme hinzugefügt. Sollte die Legierung in Tropfen anfallen, kann durch einige wenige Tropfen Isopropanol eine einzige Kugel der flüssigen Legierung erhalten werden. Nach dem Entfernen des Xylol-Diglyme-Gemisches mit der Pipette kann man mit etwas Petroläther nachwaschen. Dann wird die Legierung mit Inertgas durch eine Fritte in einen 250 ml fassenden Kolben mit Inertgasansatz gedrückt. Auf dem Frittenboden bleiben schwärzliche Verunreinigungen (Na-K-Krusten) zurück. Noch vorhandener Petroläther kann an der Pumpe entfernt werden.

Die Legierung ist aus der Kugelmitte durch Anstechen der Flüssigkeit mit einer Kolbenpipette zu entnehmen. Nicht gebrauchte Natrium-Kalium-Legierung vernichtet man am besten mit Isopropanol oder Butanol, die mit Petroläther verdünnt wurden.

VII.3 . Lösungsmittel

VII.3.1. Acetonitril

Acetonitril (Uvasol, Merck) wurde mit Molekularsieben ($3 \text{ \AA}$, Merck) in einer Säule dynamisch getrocknet und anschließend in einer Drehbandkolonne einer fraktionierten Destillation unterworfen. Das Rücklaufverhältnis betrug dabei etwa 5:1. Der Vorlauf wurde verworfen und die mittlere Fraktion in einem Standgefäß mit Teflonhahn und Teflonmanschette in einer Argon-Box aufbewahrt. Der Wassergehalt betrug nach Karl-Fischer-Titration immer weniger als 10^{-3} M .

Bei Fourier-NMR-Messungen, für die ein internes Locksignal zur Magnetfeldstabilisierung benötigt wird, enthielt das Acetonitril etwa zwischen 20 - 25 % Deuteroacetonitril, das vor der dynamischen Trocknung zugegeben wurde.

VII.3.2. Diäthyläther

Der vor allem für die Umsetzungen der Tritylhalogenide mit den Silbersalzen und die Grignardreaktionen zur Darstellung der Carbinole benötigte Diäthyläther wurde in einer Umlaufdestillationsapparatur getrocknet. Zu Beginn der Arbeiten diente Natriumgranulat als Trocknungsmittel. Die blaue Farbe des aus Benzophenon gebildeten Ketylradikals

wurde als Indikator für die Trocknung des Äthers verwendet. Da sich beim Trocknungsvorgang das granulierte Natrium jedoch sehr schnell mit einer Hydroxidschicht überzieht, ist die Trocknung nach relativ kurzer Zeit nicht mehr optimal.

Sehr viel besser eignet sich zur Trocknung des Äthers hingegen eine flüssige Natrium-Kalium-Legierung. Da diese Legierung gerührt werden kann, wird die Oberfläche des mit dem Äther in Berührung kommenden Trocknungsmittels ständig erneuert. Durch die Zerteilung der Legierung beim Rühren in sehr viele kleine Kügelchen wird eine große Oberfläche geschaffen, die den Trocknungsvorgang intensiviert und beschleunigt. Zum Rühren fand ein in Glas eingeschmolzener Stabmagnet Verwendung, da eine Teflonummantelung von der Alkalimetalllegierung angegriffen wird. Die Darstellung der Legierung ist in VII.3 beschrieben.

VII.3.3. Trocknung zusätzlich verwendeter Lösungsmittel

Die zum Umkristallisieren verwendeten aliphatischen Lösungsmittel wie Petroläther verschiedenen Siedepunkts, Ligroin und n-Pentan wurden mit Molekularsieben von 3 und 4 Å dynamisch oder statisch getrocknet. Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und p-Xylol fanden Molekularsiebe von 4 Å Verwendung.

Methylenchlorid wurde mit dem Stabilisator Amylen (Penten-2) verwendet. Bei der üblichen Stabilisierung mit Äthanol wäre Aluminiumoxid zur Entfernung des Alkohols und Wassers nötig gewesen, wohingegen die Trocknung mit Molekularsieben von 4 Å bequemer ist. Die gelegentlich als Fluorstan-

darf, zur kernresonanzspektroskopischen Fluorgehaltsbestimmung oder zur Erniedrigung des Gefrierpunktes eingesetzten perhalogenierten Kohlenwasserstoffe 1,1,2-Trifluortrichloräthan oder Trifluorbrommethan, wurden entsprechend ihren Molekülabmessungen mit Molekularsieben von $4 \text{ \AA}$ getrocknet. Zur Trocknung des ausschließlich bei kinetischen Messungen verwendeten Dimethylformamids diente ebenfalls ein Molekularsieb mit $4 \text{ \AA}$, wohingegen sich für das sehr viskose HMPT die Verwendung eines Molekularsiebs mit dem Porendurchmesser von $10 \text{ \AA}$ empfiehlt.

VII.4. Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen wurde mit einer Wheatstoneschen Brücke ermittelt.

Dazu diente entweder eine Wayne-Kerr-Brücke, deren Senderfrequenz 1593 Hz betrug oder eine Marconi-Brücke mit einer internen Meßfrequenz von 1000 Hz. Mit einer externen Frequenzdekade konnte die Marconi-Brücke jedoch bis 20 kHz betrieben werden. Durch eine zusätzliche Kapazitätsdekade war ein deutlich verbessertes Abgleichen möglich.

Die beiden verwendeten Meßelektroden waren als Tauchelektroden ausgebildet. Die größere von beiden bestand aus zwei Platinblechen, deren Rückseite an einen Glasrahmen angeschmolzen war, um einen konstanten Abstand zu gewährleisten. Die kleine Elektrode war aus zwei dicken Platindrähten gefertigt, die beide ebenso wie bei der großen in das Glas eingeschmolzen waren, um ein Eindringen von Flüssigkeit zu den im Innern des Glasrohres verlaufenden ableitenden Drähten zu verhindern.

Für die Platinierung der Elektroden wurde die von Jones und Bollinger [47] empfohlene Platinierungslösung verwendet. Sie besteht aus einer 0,025 M Salzsäure, die 0,3 Prozent Hexachloroplatinsäure enthält und der wegen verbesserter Haftfähigkeit des abzuscheidenden Platins 0,025 Prozent Bleiacetat zugefügt wurde. Die Stromdichte sollte 10 mA pro cm^2 Elektrodenoberfläche nicht überschreiten und die Stromrichtung alle zehn Sekunden gewechselt werden. Schon ein kaum sichtbarer Platinüberzug reduziert die Frequenzabhängigkeit. Eine elektrolytische Abscheidung von einigen Coulomb / cm^2 ist ausreichend für die Platinierung der Elektrode, da sonst in sehr verdünnten Lösungen durch Adsorption an das Platinschwarz der Elektrode Konzentrationsänderungen hervorgerufen werden [48,49,50] .

Die Leitfähigkeitszelle bestand für die größere Elektrode aus einem Schlenkrohr mit maximal zwanzig Milliliter Inhalt. Um ein Eindringen von Wasser zu vermeiden, standen die Schlenkröhrchen unter einem geringen Überdruck von nachgereinigtem Argon. Die Thermostatierung der Elektrolytlösungen erfolgte durch Einbringen der Röhrchen in das Flüssigkeitsbad eines Thermostaten.

Zur Durchführung der Messungen wurden Konzentrationsreihen angesetzt und die Elektrode unter Inertgasschutz gewechselt. Um den Fehler dabei niedrig zu halten, erfolgte die Messung von niedrigen zu höheren Konzentrationen.

Für Leitfähigkeitsmessungen mit geringen Substanzmengen wurde eine kleine Leitfähigkeitszelle konstruiert, deren Volumen drei bis vier Milliliter betrug. Je nach der angewandten Methode der Verdünnung [51] oder Konzentrierung [52] konnte

über eine Schlißverbindung Lösungsmittel oder Lösung mit einer Präzisionsbürette, die einen Mikrometervortrieb (Ströhlein) aufwies, in die Meßzelle eingetropft werden.

Als Thermostatierflüssigkeit wurde leichtes Petroleumöl verwendet, da bei Wechselstrommessungen mit Wasser als Thermostatierflüssigkeit unerwünschte Kapazitätseffekte [53] auftreten, die mit zunehmender Meßfrequenz größer werden. Der resultierende Fehler hängt in komplizierter Weise vom Bau der Zelle und dem Widerstand der gemessenen Lösung ab.

Die Zellkonstante der kleinen Leitfähigkeitsapparatur wurde ermittelt durch Bestimmung des Widerstandes von wäßrigen Kaliumchloridlösungen [8] mit bekannter spezifischer Leitfähigkeit. Die Messungen erfolgten in der Reihenfolge steigender Konzentration, um Konzentrationsfehler so niedrig wie möglich zu halten. Dazu wurde die Meßzelle mit der Folgekonzentration so lange gespült, bis im thermischen Gleichgewicht ein konstanter Widerstand gemessen wurde.

Obwohl die spezifischen Leitfähigkeiten der Trifluoressigsäure und der Tritylverbindungen in organischen Lösungsmitteln deutlich kleiner sind als die einer 0,01 M Kaliumchloridlösung, wurde auch eine 0,1 M und eine 1 M Kaliumchloridlösung zur Eichung verwendet. Wie in Tab. 7 zu erkennen ist, tritt aber durch Polarisierung und hohe Stromdichten [54] für die Zellkonstante Z bei niedriger Frequenz ein hoher Fehler auf. Erhöht man jedoch die Meßfrequenz auf 20 kHz, so verringert sich der Fehler auf etwa 2,5 %.

Aus der Tab. 7 läßt sich eine Zellkonstante von $1,51 \text{ cm}^{-1}$ bei $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ entnehmen.

Tab. 7: Bestimmung der Zellkonstante Z bei 25°C
in Abhängigkeit von der Meßfrequenz

Meßfre- quenz kHz	Z $[\text{cm}^{-1}]$ 0,01 M KCl	Z $[\text{cm}^{-1}]$ 0,1 M KCl	Z $[\text{cm}^{-1}]$ 1,0 M KCl
1,0	1,524	1,546	2,000
1,6	1,516	1,546	1,769
2,0	1,524	1,530	1,698
4,0	1,517	1,523	1,609
8,0	1,517	1,521	1,564
16,0	1,510	1,521	1,553
20,0	1,510	1,521	1,548

Die Frequenzabhängigkeit der Zellkonstante weist darauf hin, daß die Zellen nach dem Widerstandswert der Lösung zu konstruieren sind. Die Zelle ist also für Elektrolyte geeignet, deren spezifische Leitfähigkeit einer Konzentration von 0,01 M Kaliumchloridlösung oder darunter entspricht, was bei den Experimenten stets gewährleistet war.

VII.5. Meßmethode Kernresonanzspektroskopie

VII.5.1. Apparative Bedingungen für die Spektrenaufnahmen

Die kernresonanzspektroskopischen Messungen wurden mit einem Jeol-PS-100-NMR-Spektrometer durchgeführt. Für Puls-Fourier-Transform-Messungen diente der PFT-100-Pulszusatz von Jeol. Ein 12 K-Computer von Nicolet vom Typ 1080 erfaßte die Meßdaten und führte die Fouriertransformation von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne durch.

Bei der Aufnahme von CW-Spektren wurde, um den stationären Lösungen der Blochschen Gleichungen gerecht zu werden, auf kleine Aufnahmegeschwindigkeit geachtet. Besonderes Augenmerk wurde darauf gelegt, daß die Signale keine partielle Sättigung aufwiesen, um Linienverbreiterung und Integrationsfehler zu vermeiden. Die CW-Spektren wurden im Field-Sweep-Verfahren, meist mit externem Lock, aufgenommen.

Bei den PFT-Messungen wurde darauf geachtet, daß die Füllhöhe der NMR-Röhrchen den Homogenitätsbereich der Senderspule nicht überschritt. Als internes Locksignal fand das Deuteriumsingulett des Trideuteroacetonitrils Verwendung. Für die ^{19}F -Kernresonanzmessungen betrug die Länge des 90° -Pulses 28 μs .

Diese Pulsdauer wurde durch einen 180° -Puls einer Probe mit D_2O , $CuSO_4$ und CF_3COOH ermittelt. Als Pulsrepetitionszeit wurde der drei- bis fünf-fache T_1 -Wert verwendet. Die longitudinale Relaxationszeit T_1 bestimmte sich aus einer 180° - 90° -Pulssequenz zu etwa sechs Sekunden.

Die Temperatureichung am Ort der Meßlösung erfolgte mit Hilfe eines NiCr-Ni-Thermoelementes (Therm 3220) und Methanol bzw. Äthandiol [55]. Bei diesen Verbindungen ist die relative chemische Verschiebung zwischen der Methyl- oder der Methylen-Gruppe und dem Hydroxylproton temperaturabhängig. Zur Beseitigung der Spin-Spin-Kopplung wird bei den Lösungen 0,03 Volumprozent konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Für den Temperaturbereich zwischen etwa $-100^\circ C$ und Raumtemperatur verwendet man das Methanol, für höhere Temperaturen bis etwa $130^\circ C$ das Äthandiol.

Die Spektren wurden in Kernresonanzröhrchen (Wilmad) von 5, 8 und 10 mm Durchmesser vermessen. Für verdünnte Lösungen fanden ausschließlich Röhrchen mit 10 mm Durchmesser Verwendung.

VII.5.2. Herstellung der Lösungen für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Da Trityltrifluoracetat von Wasserspuren quantitativ hydrolysiert wird, entstehen große experimentelle Schwierigkeiten, wenn es in kleinen Konzentrationen unzersetzt gehandhabt werden muß.

Für die Meßreihen in Kapitel III.2 mußten Lösungen des Ionogens Trityltrifluoracetat (T(TFA)) in Acetonitril im Konzentrationsbereich zwischen $2 \cdot 10^{-5} M$ und $5 \cdot 10^{-2} M$ hergestellt werden. Den gleichen Kon-

zentrationbereich galt es auch für die Trifluoressigsäure einzustellen.

Obwohl das Lösungsmittel einen mit Karl-Fischer-Titration festgestellten Wassergehalt aufwies, der kleiner als 10^{-3}M war, führten alle zur Herstellung der Lösungen nötigen Arbeiten in einer Argonbox zu beträchtlichen Hydrolyseerscheinungen, die von nicht zu vermeidenden Feuchtigkeitsfilmen auf den Glasgeräten herrührten.

Das Hydrolyseproblem konnte mit der in Abb. 23 dargestellten Apparatur erfolgreich gelöst werden.

Das auf die Molekularsiebe im oberen Teil der Glasapparatur gegebene Lösungsmittel fließt von hier aus in das NMR-Röhrchen. Dann wird das Lösungsmittel, nachdem es die an der Glaswand adsorbierten Wasserschichten extrahiert hat, mit Argonüberdruck nach oben zu den Molekularsieben gedrückt, um die Wasserspuren aus dem Lösungsmittel zu entfernen. Die mehrmalige Wiederholung dieses Vorgangs liefert nach Zugabe von kristallinem T(TFA) aus einem Kapillarröhrchen eine Lösung, in der Hydrolyseprodukte geringer als 10^{-4}M vorliegen, wie die ^1H -NMR-Spektren der Phenylprotonen zeigen.

Das mit einer Plastikkappe versehene NMR-Röhrchen wurde dann in ein zweischenkliges Schlenkrohr überführt. Dort befand sich ein NMR-Röhrchen, das vorverdünnte Trifluoressigsäure in Acetonitril enthielt, und ebenfalls in der Trocknungsapparatur (vgl. Abb. 23) getrocknet worden war. Die Zugabe der verdünnten Trifluoressigsäure erfolgte mit einer Blutzuckerpipette von $200\mu\text{l}$ Inhalt über einen unter Inertgasschutz stehenden Peleusball. Durch Bestimmung der Höhe des Meniskus konnte über eine Eich-

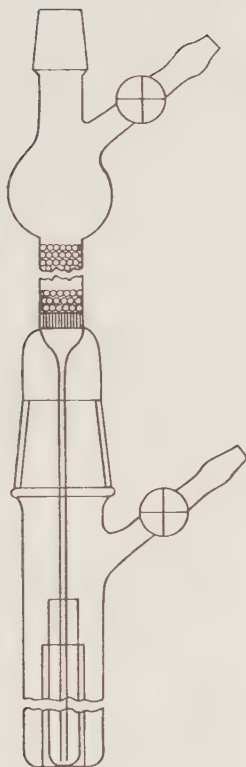


Abb. 23: Glasapparatur zur Entfernung von Wasserspuren aus Lösungsmitteln bei NMR-messungen; im unteren Teil das 10 mm Meßröhrchen, oberhalb der Fritte die Molekularsiebe.

kurve das Volumen abgelesen und die Konzentration bestimmt werden.

Als Meniskushalter wurden zwei miteinander verbundene Teflonstopfen verwendet. Der obere Stopfen, der kreuzförmig eingeschnitten ist und mittels einer Teflonschraube auseinandergequetscht werden kann, hält den unteren auch bei tiefer Temperatur auf gleicher Höhe, da er selbst annähernd Raumtemperatur aufweist (Teflon besitzt einen von Glas deutlich verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten).

Nun wird eine gutsitzende Polyäthylenkappe nach Ausblasen mit Inertgas über das Röhrchen geschoben, die Kappe mit einem selbsthaftenden Teflonband abgedichtet und mit Silikonkautschuk verklebt.

VII.6. Meßmethode Drucksprung

VII.6.1. Beschreibung der Apparatur und Datenerfassung

Die im Institut vorhandene Drucksprungapparatur war nach dem von Strehlow [56] angegebenen Prinzip gebaut. Dabei wird der Drucksprung durch das Bersten einer unter Druck stehenden Membran erzeugt. Als Indikationsmethode dient die Leitfähigkeitsmessung, wozu eine Wheatstonesche Brückenschaltung benutzt wird. Dies ermöglicht die Verwendung einer Elektrolytlösung ohne Relaxationseffekt als Referenzwiderstand, um den physikalischen Effekt zu eliminieren, der vorwiegend auf die Kompressibilität des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Wegen der guten Löslichkeit wurde LiCl in dem jeweiligen Lösungsmittel verwendet.

Die Leitfähigkeitszellen bestehen aus Glastöpfchen, in die zwei Platinelektroden eingeschmolzen sind. Die Töpfchen wurden in den Autoklaven eingeklebt und von der Rückseite mit Gießharz ausgegossen. Die Meßzelle wurde mit einem Kryostaten der Firma Colora thermostatiert. Die Bestimmung der Temperatur erfolgte über eine Meßsonde zwischen den beiden Meßzellen. Gefüllt wurden die Leitfähigkeitszellen unter Stickstoff. Dazu wurde eine Metallplatte verwendet, die beide Leitfähigkeitszellen abschloß, wobei ein O-Ring für Dichtigkeit sorgte. Durch einen Inertgashahn in der Metallplatte konnte über den Meßzellen eine Schutzgasatmosphäre erzeugt werden. Eine direkt über der Meßzelle in der Metallplatte befindliche Bohrung diente zum Befestigen der Trocknungsapparatur. Durch eine bis auf den Boden der Meßzelle reichende Kapillare konnten, ähnlich wie bei den NMR-Messungen, Spuren von Wasser aus der Meßzelle extrahiert werden. Durch Abhebern des Lösungsmittels mit einer Pipettenkonstruktion wurde eine fest vorgegebene Lösungsmittelhöhe eingestellt, nachdem vorher das ihr entsprechende Volumen bestimmt worden war.

Nach der Zugabe der kristallinen Tritylverbindung und dem Umrühren mit einem Glasfaden wurde die Zelle mit einer Polyäthylenmembran von 0,1 mm Dicke bedeckt. Um Dichtigkeit zu gewährleisten, wird vor dem Verschrauben der Zelle noch eine Gummidichtung eingelegt und der Autoklav mit einer Messing- oder Stahlfolie verschlossen. Durch Anlegen eines Stickstoffdruckes zwischen 10 und 25 Atmosphären konnte die Membran zum Platzen gebracht

werden. Über einen piezoelektrischen Kristall erfolgte dabei die Triggierung eines Transientenrecorders.

Als Wechselstromquelle diente ein 100 kHz Sender. Die zeitliche Widerstands- bzw. Spannungsänderung wurde nach dem Verstärken und Gleichrichten in einem Transientenrecorder (Haag, TR 33) gespeichert. Von dort konnte das erhaltene Relaxationsspektrum mit einem x-y-Schreiber registriert werden.

VII.7.1 Triphenylcarbinole

VII.7.1.1 Triphenylcarbinol

Verwendet wurde nach Grignard selbst dargestelltes [57] oder käufliches Triphenylcarbinol (Merck). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol konnte ein reinweißes Produkt mit einem Schmelzpunkt von 162°C erhalten werden.

VII.7.1.2 Parafluorsubstituierte Triphenylcarbinole

Alle fluorsubstituierten Triphenylcarbinole wurden nach Grignard dargestellt. Die Herstellung der Grignardlösungen orientierte sich an der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Alkoholen [58]. Für das 4-Fluortriphenylcarbinol [59,60] wurde 4-Fluorbrombenzol und Benzophenon verwendet, beim 4,4'-Difluortriphenylcarbinol [59,61,62] das Benzophenon durch Benzoessäureäthylester ersetzt. Für die Darstellung des 4,4',4"-Trifluortriphenylcarbinols [59,62] fand Diäthylcarbonat als Ketonkomponente Verwendung.

Das in absolutem Äther zugetropfte Keton beziehungsweise der Ester wurden auf eine Grignardausbeute von

75 % berechnet. Zusätzlich erfolgte mit dem Gilman-Reagenz [63] eine Prüfung auf einen geringen Überschuß der Grignardverbindung.

Nach dem Rückfließen von etwa einer Stunde und Rühren über Nacht bei Raumtemperatur erfolgte die übliche Zersetzung des Reaktionsgemisches mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und Eis unter Kühlung. Zur Entfernung eventuell gebildeten 4-Fluorphenols wurde die ätherische Phase mit wenig 0,2N Natronlauge geschüttelt und mit Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und dem Abziehen des Äthers fiel die Substanz hellorange und krümelig mit öligen Bestandteilen an.

Abweichend von den Darstellungsvorschriften wurden die drei Substanzen chromatographisch gereinigt. Lösen der Kristallmasse in Tetrachlorkohlenstoff und Reinigung über eine Säule aus Silicagel oder besser neutralem Aluminiumoxid führte zu einer hellgelben Lösung.

Durch mehrmalige nachfolgende Umkristallisation aus Cyclohexan (4-Fluortriphenylcarbinol) beziehungsweise Petroleumbenzin (Siedebereich von 60 - 80°C) erhält man 4,4'-Difluor- und 4,4',4"-Trifluortriphenylcarbinol als schwach gelbgefärbte Kristalle. In der nachfolgenden Aufstellung sollen den Literaturschmelzpunkten die experimentell gefundenen Schmelzpunkte gegenübergestellt werden:

		Sm _{exp.}	Sm _{Lit.}
4-	Monofluortriphenylcarbinol	121-122°C	121-122°C 124-126°C
4,4'-	Difluortriphenylcarbinol	99°C	100°C
4,4',4"-	Trifluortriphenylcarbinol	93°C	94°C

VII.7.1.3 4,4',4"-Trimethyltriphenylcarbinol [65,65,66]

Das obengenannte Carbinol ist aus 4-Bromtoluol und Diäthylcarbonat über eine Grignardsynthese zugänglich. Dabei wurde dafür gesorgt, daß die Grignardverbindung in einem geringen Überschuß (siehe VII.1.2) vorlag. Nach zweistündigem Rückfließen wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben. Bei längerem Stehen im Kühlschrank kristallisiert der größte Teil des erhaltenen gelben Öls. Um Kristallisationsschwierigkeiten bei der nachfolgenden Umkristallisation zu vermeiden, sind die Kristalle vom Öl scharf abzusaugen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroleumbenzin (Siedebereich 60 - 80°C) wurden gut ausgebildete Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 92 - 93°C erhalten. Die Ausbeute betrug 30 % der Theorie. Der Literaturschmelzpunkt [67] wird mit 93 - 94°C angegeben.

VII.7.1.4 4,4',4"-Trimethoxytriphenylcarbinol [68]

Erste Versuche zur Darstellung des 4,4',4"-Trimethoxytriphenylcarbinols aus 4-Bromanisol und Diäthylcarbonat [21] über eine Grignardsynthese zeigten nicht den gewünschten Erfolg. Das nach Abziehen des Äthers verbliebene rote Öl enthielt vorwiegend 4,4'-Dimethoxybenzophenon und das gewünschte Carbinol, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben. Weder eine vorgeschlagene Wasserdampfdestillation [69] noch Ausschütteln des Ketons mit Natriumsulfit führten zu einem reineren Produkt.

Um die Anzahl der Zwischenprodukte zu reduzieren, sollte das 4,4'-Dimethoxybenzophenon (Merck) mit 4-Bromanisol über eine Grignardreaktion umgesetzt werden. Für das in Äther schwerlösliche substituierte Benzophenon wurde eine Fritte konstruiert, aus der das Keton ähnlich wie bei einer Soxhlet-apparatur durch den rückflussenden Äther extrahiert wird. Das Gemisch wurde über Nacht (20h) am Rückfluß gehalten.

Nach der üblichen Aufarbeitung (siehe VII.1.2) konnte ein orangefarbenes Öl erhalten werden, das NMR-spektroskopisch rein war. Übliche Umkristallisationen mit einem Lösungsmittel schlugen fehl. Löst man jedoch die Substanz unter Inertgas in wenig Äther und gibt n-Pentan bis zur ersten Trübung hinzu, die man mit wenigen Tropfen Äther wieder rückgängig macht, so fallen im Kühlschrank in wenigen Tagen gelbe bis orangefarbene Kristalle aus, deren Festpunkt je nach Reinheit zwischen 75 - 79°C betrug. In einem verbesserten Verfahren wird das orangefarbene Carbinol in Äther gelöst und über eine Säule mit geringer Füllhöhe aus basischem Aluminiumoxid gegeben. Direkt unter dem Seesand bleibt in einer scharfen Zone eine rote Substanz zurück, die jedoch nicht untersucht wurde. Nach Abziehen des Äthers kristallisiert das hellgelbe Öl von selbst. Umkristallisation aus Äther und n-Pentan unter Inertgas ergibt schneeweiße Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 81°C. Der Literaturschmelzpunkt liegt bei 81 - 82°C. Die Ausbeute beträgt 50 - 60 % und ist somit beträchtlich höher als in der Literatur.

VII.7.2 Triphenylmethylchloride

Die Chloride der Triphenylmethylcarbinole wurden nach drei verschiedenen Methoden dargestellt.

Das Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des entsprechenden Carbinols empfiehlt sich, wenn das gebildete Tritylchlorid in Äther schwerlöslich ist und kristallin anfällt. Da dies nur im Falle des 4,4',4"-Trimethyltriphenylmethylchlorids auftrat, wurden in einer zweiten Methode Tritylchloride aus den zugrundeliegenden Carbinolen und Acetylchlorid in Benzol hergestellt.

Nur beim unsubstituierten Tritylchlorid erfolgte die Darstellung durch eine Friedel-Crafts-Synthese aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol in Schwefelkohlenstoff.

VII.7.2.1 Tritylchlorid

Tritylchlorid wurde aus Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff [70] dargestellt. Die Reinigung des entstandenen Produktes erfolgte durch Destillation mit einem Säbelkolben. Der Schmelzpunkt des Tritylchlorids betrug 112°C.

Die hydrolyseempfindliche Substanz wurde in einem Schlenkrohr aufbewahrt und jeweils vor der Verwendung aus Benzol, Petroläther und etwas Acetylchlorid umkristallisiert.

VII.7.2.2 4,4'-Difluor- und 4,4',4"-Trifluortritylchlorid

Beide Chloride wurden nach der gleichen Methode [71] dargestellt. Deshalb soll nur die Synthese eines Produktes beschrieben werden.

1,732g (5,50 mmol) 4,4',4"-Trifluortriphenylcarbinol werden in 5 ml frisch destilliertem (70 mmol) Acetylchlorid gelöst und 5 ml getrocknetes Benzol hinzugefügt. Dann hält man die leicht gelb gefärbte Lösung für etwa eine Stunde am Rückfließen und entfernt nach dem Erkalten der Lösung das Benzol, überschüssiges Acetylchlorid und die gebildete Essigsäure. Durch Erwärmen wurde das Öl mit der Difusionspumpe von letzten Lösungsmittels Spuren befreit. Ebenso wie das Trifluortritylchlorid konnte auch das Difluorderivat nicht kristallin erhalten werden. Jedoch ergaben sowohl ^1H - als auch ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen, daß beide Verbindungen rein vorlagen.

VII.7.2.3 4,4',4"-Trimethyltritylchlorid [65]

Zu 3,05g (10,1 mmol) 4,4',4"-Trimethyltriphenylcarbinol, das in einem Schlenkrohr in einer minimalen Menge Äther gelöst wird, leitet man durch ein Kapillarrohr Chlorwasserstoff ein, der durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche getrocknet wurde. Der überschüssige Chlorwasserstoff verläßt das Reaktionsgefäß über ein Blubbertventil. Nach kurzem Einleiten fallen aus der Lösung feine weiße Kriställchen aus. Chlorwasserstoff wird so lange eingeleitet, bis keine Kristalle mehr

ausfallen. Zu diesem Zeitpunkt weist die ätherische Lösung eine grüngelbe Farbe auf, die auch beim Lösen des Carbinols in konzentrierter Schwefelsäure zu beobachten [66] ist. Das unter Inertgasschutz abgefrittete und mit absolutem Äther gewaschene Produkt wird an der Diffusionspumpe bei Raumtemperatur getrocknet. Das reinweiße Produkt weist einen Schmelzpunkt von 172°C auf. Die Literaturangabe beträgt 171°C [72]. Umkristallisation aus Petroläther und etwas Acetylchlorid ist möglich.

VII.7.2.4 4,4',4''-Trimethoxytritylchlorid

In der Literatur [73] wird das obengenannte substituierte Tritylchlorid durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Äther dargestellt.

Abweichend davon wurden 4,61g (13,2 mmol) 4,4',4''-Trimethoxytriphenylcarbinol in 10 ml (140,6 mmol) frisch destilliertem Acetylchlorid fast gelöst und mit 10 ml trockenem Benzol versetzt. Bei der Zugabe des Acetylchlorids färbt sich die Lösung intensiv rot. Anschließend wurde das Gemisch dreißig Minuten am Rückflüssen gehalten.

Nach dem Abziehen des überschüssigen Acetylchlorids, Benzols und der gebildeten Essigsäure wird die mehlig anfallende Kristallmasse unter Anlegen eines Vakuums auf etwa 110°C erhitzt. Dabei entweicht überschüssiger Chlorwasserstoff, wobei sich die Farbe des Produktes aufhellt. Nach dem Waschen mit getrocknetem Äther in einer Fritte wird die Substanz fast weiß.

Zu der in einem Minimum Methylenchlorid und einigen Tropfen Acetylchlorid gelösten Substanz wird am Rückfluß Petroläther (Siedebereich $60 - 80^{\circ}\text{C}$) gegeben, bis alles gelöst ist. Beim Erkalten fällt das Chlorid in nadelförmigen Kristallen an, die ineinander verfilzt sind. Der Schmelzpunkt, der unter Zersetzung erfolgte, betrug $153 - 154^{\circ}\text{C}$. In der Literatur wird er mit $154 - 156^{\circ}\text{C}$ angegeben.

VII.7.3 Allgemeine Darstellungsmethoden der Trityltrifluoracetate

Die Trifluoressigsäureester des Triphenylcarbinols und seiner Substitutionsprodukte wurden nach drei Veresterungsmethoden dargestellt.

Tertiäre Alkohole wie das Triphenylcarbinol lassen sich, wie Experimente ergaben, nicht mit dem Anhydrid der Trifluoressigsäure verestern. Fügt man zu dem Carbinol und dem Anhydrid jedoch Trifluoressigsäure hinzu, so bildet sich nach dem Abziehen der Säure und des überschüssigen Anhydrids der gewünschte Ester. Diese Methode führte jedoch nur beim unsubstituierten und monofluorsubstituierten Triphenylcarbinol zum Ziel.

Bei der zweiten Methode zur Veresterung tertiärer Alkohole wurden die Triphenylcarbinole in die Tritylchloride überführt und in absolutem Äther mit dem Silbertrifluoracetat [75] umgesetzt. Störend bei dieser Methode ist der hohe Silberverbrauch.

In einem dritten Verfahren, Trityltrifluores-

sigsäureester darzustellen, wurde eine von T.R.Forbus und J.C.Martin [75] aufgefundene Synthese abgewandelt. Sie setzten Tritylchlorid mit dem gemischten Anhydrid der Trifluormethansulfon- und Trifluoressigsäure um. Dabei entsteht das Trityltrifluormethansulfonat und Trifluoracetylchlorid, das wegen seines niedrigen Siedepunktes von -20°C bei 760 Torr aus der Lösung entweicht. Es erschien aussichtsreich, eine solche Reaktion des Tritylchlorids auch mit Trifluoressigsäureanhydrid zu versuchen. Da sich das Tritylchlorid nicht im Anhydrid löste, schlug der Versuch zunächst fehl. Löst man jedoch das Tritylchlorid in einem Minimum an Methylenchlorid und setzt dann das Anhydrid im Überschuß zu, so bildet sich nach längerer Reaktionszeit bei Raumtemperatur das Trityltrifluoracetat, das nach Abziehen des Anhydrids und des Methylenchlorids kristallin anfällt. Die Umsetzung verlief vollständig, da mit Silbernitrat kein Chlorid gefunden werden konnte.

VII.7.3.1.1 Trityltrifluoracetat aus Triphenylcarbinol, Trifluoressigsäureanhydrid und Trifluoressigsäure

Zu 5,2g (20 mmol) Triphenylcarbinol wurden 6,85 ml (40 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid und 4 ml Trifluoressigsäure hinzugefügt. Man rührt das Gemisch etwa eine Stunde bei 0°C , um eine elektrophile Substitution zu verhindern. Dann entfernt man im Vakuum die Trifluor-

essigsäure und überschüssiges Trifluoressigsäureanhydrid. Dabei erhält man ein schwach gelbgefärbtes, mehliges Produkt, das wegen seiner großen Oberfläche extrem hydrolyseempfindlich ist. Der Ester wurde unter Inertgas aus getrocknetem Petroläther umkristallisiert, dessen Siedebereich zwischen 60 - 80°C liegt.

Dabei war dem Petroläther eine geringe Menge Trifluoressigsäureanhydrid gegen restliche Wasserspuren hinzugefügt worden.

Im Gegensatz zu manch anderen Tritylverbindungen zeigt der Ester ein gutes Kristallisationsvermögen. Der Schmelzpunkt beträgt 107 - 108°C (korrigiert). Der Literaturwert [74] liegt bei 106°C.

Während die Ester nichtsauerstoffhaltiger Säuren wie Tritylhalogenide und -pseudohalogenide [76,5] relativ hydrolysebeständig sind, wird in der Literatur übereinstimmend über die extreme Hydrolyseempfindlichkeit des Tritylnitrats [66,78], -formiate und -trifluoracetats [79] berichtet.

Diese Empfindlichkeit ist aber nicht nur auf Lösungen beschränkt, sondern überraschenderweise erfolgt auch in kristallinem Zustand sofortige Hydrolyse, die an der Gelbfärbung - der Bildung des Carbeniumions - erkannt werden kann. Während bei der Hydrolyse an Luft in einer Heterogenreaktion Triphenylcarbinol gebildet wird, wurde in Lösung auch die Bildung des

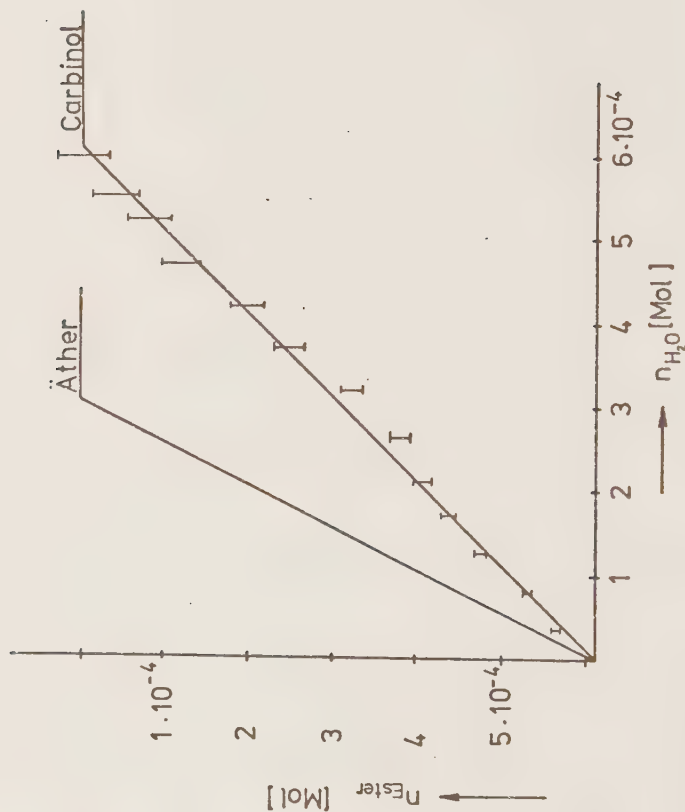


Abb. 2//: Hydrolyse von Trityltrifluoroacetat ($c=0,18M$) in Acetonitril;
Molzahl des jeweils noch vorhandenen Trityltrifluoroacetats
als Funktion der zugesetzten Wassermenge.

Ditrityläthers [80] diskutiert.

Deshalb sollte zur Klärung des oder der Hydrolyseprodukte mit Trityltrifluoracetat und Wasser in Acetonitril eine Titrationskurve erstellt werden. Dazu wurde unter Hydrolyseausschluß eine 0,18 molare Trityltrifluoracetatlösung hergestellt und sukzessiv Wasser mit einer Hamiltonspritze zugegeben. Als Indikationsmethode diente die ^1H -NMR-Spektroskopie.

Trägt man die Molzahl des nach jeder Wasserzugabe noch vorhandenen Tritylesters gegen die zugesetzte Wassermenge auf, so dürfte im Fall der Ätherbildung bei Zugabe der halben Estermolzahl an Wasser kein Ester mehr vorhanden sein. Das Experiment ergibt jedoch, daß nach Zugabe des der Estermolzahl entsprechenden Wassers kein Ester mehr vorliegt. In Abb. 24 erkennt man, daß im Rahmen der Genauigkeit eine partielle wie auch ausschließliche Ätherbildung in Acetonitril ausgeschlossen werden kann.

VII.7.3.1.2 Tritylfluoracetat aus Tritylchlorid und Trifluoressigsäureanhydrid

Frisch aus Petroläther und Acetylchlorid umkristallisiertes Tritylchlorid wird in einem Minimum an getrocknetem Methylenchlorid gelöst, mit der zehnfachen Molmenge an Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Sobald man unter Inertgasschutz den Hahn des Schlenkrohrs öffnet, braust die Lösung auf. Das dabei entweichende Gas ist das bei der Reaktion entstehende Trifluoracetylchlorid.

Die Reaktion ist beendet, sobald die Lösung nicht mehr aufbraust. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation erhält man kristallines Trityltrifluoracetat, dessen Schmelzpunkt identisch mit dem nach VII.3.1.1 dargestellten Produkt ist.

VII.7.3.2 4-Fluortriphenylmethyltrifluoracetat

Die Darstellung erfolgte wie in VII.3.1.1 beschrieben. Der Schmelzpunkt betrug $98 - 100^{\circ}\text{C}$. Umkristallisiert wurde der Ester aus Petroläther (Siedebereich $60 - 80^{\circ}\text{C}$), dem eine Spur Trifluoressigsäureanhydrid zugefügt worden war.

VII.7.3.3 4,4'-Difluor- und 4,4',4"-Trifluortriphenylmethyltrifluoracetat

Beide Verbindungen wurden nach der gleichen Methode dargestellt, weshalb nur die Synthese des 4,4',4"-Trifluortriphenyltrifluoracetats beschrieben werden soll.

1,833g (5,50 mmol) 4,4',4"-Trifluortriptylchlorid löst man in 30 ml getrocknetem Äther und gibt das in Äther gelöste (5,50 mmol) Silbertrifluoracetat hinzu. Das dabei gefällte Silberchlorid ist grünblau gefärbt, was auf Adsorption des Esters zurückgeführt werden kann. Bei weiterem Rühren unter Lichtausschluß hellt sich das ausgefallene Silberchlorid auf. Nach dem Abfritten des Silberchlorids und dem Abziehen des Äthers erhält man den Ester als gelbes, mehliges Produkt, das deutlich hydrolyseempfindlicher ist als das unsubstituierte Produkt. Die Umkristallisation kann mit Petroläther (Siedebereich $40 - 60^{\circ}\text{C}$) oder n-Pentan

durchgeführt werden. Überraschend ist dabei die gute Löslichkeit in den unpolaren Lösungsmitteln. Beim Stehen im Kühlschrank fielen große, gelbe Kristalle aus, deren Schmelzpunkt $69,5 - 71^{\circ}\text{C}$ betrug. Die Schmelzpunktsröhrchen sind dabei auszuheizen, mit Inertgas zu spülen und mit einem Stopfen zu versehen.

Der Schmelzpunkt des 4,4'-Difluortriphenyltrifluoracetat betrug $96 - 98^{\circ}\text{C}$.

VII.7.3.4 4,4',4''-Trimethyltriphenylmethyltrifluoracetat

Unter Inertgasschutz werden 0,963g (3 mmol) 4,4',4''-Trimethyltriphenylmethylchlorid in einem Schlenkrohr in 30 ml getrocknetem Äther gelöst und 0,663g (3 mmol) Silbertrifluoracetat in 4 ml Äther dazugegeben. Die Lösung wird unter Lichtausschluß noch einige Zeit gerührt und dann abgefrittet. Nach dem Einengen der Lösung auf eine Konzentration von 0,44 M wurde das entstandene Tritolylmethyltrifluoracetat NMR-spektroskopisch untersucht. Schon in vorausgegangenen Ansätzen war es nicht gelungen, die Verbindung kristallin zu erhalten.

VII.7.3.5 4,4',4''-Trimethoxytriphenylmethyltrifluoracetat

Unter gelindem Erwärmen löst man 823 mg (2,23 mmol) 4,4',4''-Trimethoxytriphenylmethylchlorid in getrocknetem Äther. Fügt man das ebenfalls in Äther gelöste Silbertrifluoracetat (493 mg = 2,23 mmol) hinzu, so fällt rotgefärbtes Silberchlorid aus, das sich bei weiterem Rühren aufhellt. Nach dem Abfritten engt man so weit ein, daß sich der gebildete Ester am Rückfluß

eben noch löst. Im Kühlschrank fallen nach einiger Zeit große, intensiv rotgefärbte Kristalle aus. Wie NMR-spektroskopisch zu erkennen war, lag neben dem Ester noch etwas Carbinol vor, das den etwas schleppenden Schmelzpunkt von $66 - 70^{\circ}\text{C}$ bewirkte. Wegen der Schwerlöslichkeit des 4,4',4"-Trimethoxytriphenylmethylchlorids in Äther wurde das in VII.3 dargestellte Verfahren angewandt:

In etwa 10 ml getrocknetem Acetonitril wurden 553 mg (1,5 mmol) 4,4',4"-Trimethoxytriphenylmethylchlorid unter Erwärmen gelöst und mit der zehnfachen Menge (15 mmol) an Trifluoressigsäureanhydrid versetzt. Die dunkelrote Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und überflüssigen Anhydrids unter leichtem Erwärmen (etwa 40°C) bleibt ein rotes Öl zurück. Bei der Umkristallisation aus getrocknetem Äther bildeten sich im Kühlschrank keine Kristalle. Bringt man jedoch einen Impfkristall in die Lösung ein, so fallen rote schimmernde Kristalle aus. Nach Abfritten und Trocknen im Vakuum ergab sich ein Schmelzpunkt von $65 - 69^{\circ}\text{C}$. Wie oben bewirkte auch hier etwas Trimethoxytriphenylcarbinol den schleppenden Schmelzpunkt.

VIII.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das thermodynamische und kinetische Verhalten von Tri-tyl-trifluoracetaten in Methylenchlorid, Dimethylformamid und besonders ausführlich in

Acetonitril studiert. Als Untersuchungsmethoden dienten Leitfähigkeitsmessungen, die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie und Relaxationsverfahren wie Druck- und Temperatursprungmethoden. Erstmals wurde dabei die Kinetik von Tritylcarbeniumionen mit Relaxationsmethoden untersucht. Ebenso neuartig ist die Kombination von NMR- und Relaxationsmessungen zur Ermittlung der Ionogendissoziations- und Ionenrekombinationsgeschwindigkeitskonstanten sowie der Aktivierungsparameter.

Zunehmende Substitution des Trityltrifluoracetats in Parastellung durch Fluor führt zu einer Erhöhung der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante in Acetonitril, wogegen die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante im Rahmen der Fehlergenauigkeit unverändert bleibt. Für die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes ist also der dominierende Faktor die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante.

Für den Dissoziationsprozeß wird eine negative Aktivierungsentropie erhalten, was auf eine starke Orientierung der Solvatmoleküle im Übergangszustand hinweist. Mit zunehmender Substitution des Ringsystems durch π -Donatoren wird hierfür die Aktivierungsentropie weniger negativ und die Aktivierungsenthalpie nimmt zu. Dies kann mit einem Ladungsdelokalisationsmodell verstanden werden.

In Dimethylformamid muß man zur Erklärung der gefundenen Relaxationszeiten und Linienverbreiterungen eine Reaktion des Trityltrifluoracetats mit dem Lösungsmittel annehmen. Es wird dabei ein sp^3 -hybridisiertes Carbokation mit

Dimethylformamid als Ligand gebildet. Durch Zufügen von Trifluoressigsäure zu Tri-tyltri-fluoracetat in Acetonitril konnte eine Zunahme der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante gefunden werden, die beim Erreichen eines Säure-Ester-Verhältnisses von eins unabhängig von der Säurezugabe wird. Dies läßt sich durch die Bildung eines 1:1-Komplexes zwischen der Trifluoressigsäure und dem Tri-tyltri-fluoracetat erklären. Die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante wird dagegen mit zunehmender Säurezugabe stark reduziert.

Im Lösungsmittel Dimethylformamid ist die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante hingegen nicht säurekatalysiert. Zur Interpretation dieser kinetischen Phänomene wurden Äquivalentleitfähigkeitsmessungen von Trifluoressigsäure sowohl in Acetonitril als auch in Dimethylformamid durchgeführt. Dabei konnte die Trifluoressigsäure in Acetonitril als extrem schwache, in Dimethylformamid als schwache bis mittelstarke Säure klassifiziert werden. So konnte gezeigt werden, daß die Säurekatalyse nur im wenig basischen Acetonitril möglich ist.

Im experimentellen Bereich wurde eine Abfüllmethode entwickelt, die sowohl bei der NMR- als auch bei der Drucksprungmethode Konzentrationen bis zu $10^{-3}M$ der extrem hydrolyseempfindlichen Tri-tyltri-fluoracetate ohne Hydrolyse vermessen läßt.

Für die Synthese tertiärer Ester wurde eine neuartige Darstellungsmethode angewandt. Dabei werden die Tri-tylchloride mit Trifluor-

essigsäureanhydrid in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt, wobei das leichtflüchtige Trifluoressigsäurechlorid aus dem Ansatz entweicht.

IX. Literaturverzeichnis

- [1] P. Walden,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2018 (1902).
- [2] A. Hantzsch,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 953 (1922).
- [3] G. A. Olah,
Carbokationen und elektrophile Reaktionen,
Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [4] H. H. Freedman
in Carbonium Ions (G.A. Olah und
P. v. R. Schleyer), Bd. IV, S. 1501,
Wiley-Interscience, New York 1973.
- [5] C. D. Ritchie,
Acc. Chem. Res. 1972, 348.
- [6] M. Feigel und H. Kessler,
Chem. Ber. 111, 1659 (1978).
- [7] R. Schmid und V. Gutmann,
Monatsh. Chem. 102, 806 (1971).
- [8] G. Kortüm,
Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie,
Weinheim 1966.
- [9] V. Gutmann,
Electrochim. Acta 21, 661 (1976).
- [10] L. R. Dawson, M. Golben, G. R. Leader
und H. K. Zimmerman,
J. Electrochem. Soc. 99, 28 (1952).
- [11] P. G. Sears, E. D. Wilhoit und L. R. Dawson,
J. Phys. Chem. 59, 373 (1955).
- [12] G. Briegleb, W. Rüttinger und W. Jung,
Angew. Chem. Int. Ed. 2, 545 (1963).

- [13] H. M. McConnell,
J. Chem. Phys. 28, 430 (1958).
- [14] F. Bloch,
Phys. Rev. 70, 460 (1946).
- [15] K. Müllen und P. S. Pregosin,
Fourier Transform NMR Techniques: A Practical
Approach, Academic Press, London - New York -
San Francisco 1976.
- [16] Für die Überlassung des Programms möchte ich
Herrn Diplom-Chemiker S. Hellmann herzlich
danken.
- [17] J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein,
High-resolution Nuclear Magnetic Resonance,
McGraw-Hill, New York - Toronto - London 1959.
- [18] L. Pauling,
Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie,
Weinheim 1968.
- [19] H. Schneider,
Electrochim. Acta 21, 711 (1976).
- [20] A. G. Evans, J. A. G. Jones und G. O. Osborne,
Trans. Faraday Soc. 50, 16 (1954).
- [21] N. C. Deno, J. J. Jaruzelski und A. Schriesheim,
J. Amer. Chem. Soc. 77, 3044 (1957).
- [22] V. Gold und B. W. V. Hawes,
J. Chem. Soc. 1951, 2102.
- [23] S. Brownstein und A. E. Stillman,
J. Phys. Chem. 63, 2061 (1959).
- [24] O. Jardetzky und J. E. Wertz,
J. Amer. Chem. Soc. 82, 318 (1960).
- [25] H. Strehlow und W. Knoche,
Fundamentals of Chemical Relaxation,
Verlag Chemie, Weinheim - New York 1977.

- [26] G. Czerlinski und M. Eigen,
Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.
63, 652 (1959).
- [27] Herrn cand. chem. H. Fackler danke ich für die
Überlassung des Iterationsprogrammes.
- [28] R. A. Robinson und R. H. Stokes,
Electrolyte Solutions 2nd Ed., Butterworth, London
1959.
- [29] A. Bentley, A. G. Evans und J. Halpern,
Trans. Faraday Soc. 47, 711 (1951).
- [30] K. Fukui, C. Nagata, T. Yonezawa und A. Imamura,
Bull. Chem. Soc. Japan 32, 452 (1959).
- [31] E. Heilbronner und H. Bock,
Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band III
(Tabellen berechneter und experimenteller
Größen), Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- [32] Herrn Stiegler möchte ich für die Überlassung
des HMO-Rechenprogramms danken.
- [33] A. Streitwieser,
Molecular Orbital Theory for Organic Chemists,
Wiley and Sons Inc., New York 1961.
- [34] M. Feigel und H. Kessler,
Chem. Ber. 112, 3715 (1979).
- [35] M. Feigel,
Dissertation, Universität Frankfurt, 1978.
- [36] C. Reichardt,
Solvent Effects in Organic Chemistry, S. 33
Verlag Chemie, Weinheim - New York 1979.
- [37] L. Dorfman und V. M. de Palma,
Pure & Appl. Chem. 51, 123 (1979).

- [38] H. H. Freedman, A. E. Young und R. V. Sandel,
J. Amer. Chem. Soc. 86, 4722 (1964).
- [39] J. Bjerrum,
Chem. Soc. Spec. Pub. 12, 1 (1958).
- [40] C. A. Bunton und S. K. Huang,
J. Amer. Chem. Soc. 94, 3536 (1972).
- [41] C. G. Swain, R. B. Moseley und D. E. Bown,
J. Amer. Chem. Soc. 77, 3731 (1955).
- [42] J. O. Edwards und R. G. Pearson,
J. Amer. Chem. Soc. 84, 16 (1962).
- [43] S. Winstein und E. Grunwald,
J. Amer. Chem. Soc. 70, 846 (1948).
- [44] V. Gutmann,
Coordination Chemistry in Non-Aqueous
Solvents, Springer, Wien - New York 1968.
- [45] O. Grubner, P. Jíru und M. Rálek,
Molekularsiebe, VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1968.
- [46] J. E. Ellis und E. A. Flom,
J. Organometal. Chem. 99, 263 (1975).
- [47] A. Jones und D. M. Bollinger,
J. Amer. Chem. Soc. 57, 280 (1935).
- [48] J. C. Nichol und R. M. Fuoss,
J. Phys. Chem. 58, 696 (1954).
- [49] T. Shedlovsky,
J. Amer. Chem. Soc. 54, 1411 (1932).
- [50] N. L. Cox, C. A. Kraus und R. M. Fuoss,
Trans. Faraday Soc. 31, 747 (1935).
- [51] J. Barthel,
Angew. Chemie 80, 253 (1968).

- [52] R. Wachter,
Habilitationsschrift, Universität Regensburg
1973.
- [53] G. Jones und R. C. Josephs,
J. Amer. Chem. Soc. 50, 1049 (1928).
- [54] T. Shedlovsky und L. Shedlovsky,
Techniques of Chemistry (Ed. A. Weissberger
und B. W. Rossiter), Vol. I, Part IIa,
Wiley Interscience, New York 1971, S. 178.
- [55] A. L. van Geet,
Anal. Chem. 42, 679 (1970).
- [56] H. Strehlow und M. Becker,
Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem.
63, 457 (1959).
- [57] S. F. Acree,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 2755 (1904).
- [58] Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1970.
- [59] I. I. Schuster, A. K. Colter und R. J. Kurland,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 4679 (1968).
- [60] S. T. Bowden und T. F. Watkins,
J. Chem. Soc. 1940, 1249.
- [61] F. Bacon und J. H. Gardner,
J. Org. Chem. 3, 281 (1939).
- [62] C. S. Marvel, H. W. Johnston, J. W. Meier,
T. W. Mastin, J. Whitson und C. M. Himel,
J. Amer. Chem. Soc. 66, 914 (1944).
- [63] H. Gilman und F. Schulze,
J. Amer. Chem. Soc. 47, 2002 (1925).
- [64] A. Mothwurf,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 3153 (1904).

- [55] M. Gomberg,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 1626 (1904).
- [56] A. Kovache,
Ann. de Chim. 10, 199 (1918).
- [57] M. S. Newman und N. C. Deno,
J. Amer. Chem. Soc. 73, 3644 (1951).
- [68] A. Baeyer und V. Villiger,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 1198 (1902).
- [59] J. W. Copenhaver, M. F. Roy und C. S. Marvel,
J. Amer. Chem. Soc. 57, 1312 (1935).
- [70] C. R. Hauser und R. E. Hudson,
Org. Synth. Coll. Vol. III 1955, 842.
- [71] W. E. Bachmann,
Org. Synth. Coll. Vol. III 1955, 841.
- [72] A. Bentley und A. G. Evans,
J. Chem. Soc. 1952, 3468.
- [73] A. Baeyer und V. Villiger,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 3013 (1902).
- [74] D. W. A. Sharp und N. Sheppard,
J. Chem. Soc. 1957, 574.
- [75] T. R. Forbus und J. C. Martin,
J. Org. Chem. 44, 313 (1979).
- [76] C. G. Swain, C. B. Scott und K. H. Lohmann,
J. Amer. Chem. Soc. 75, 136 (1953).
- [77] S. J. Cristol und J. W. Leffler,
J. Amer. Chem. Soc. 76, 4468 (1954).
- [78] R. T. Merrow und R. H. Boschan,
J. Amer. Chem. Soc. 76, 4622 (1954).
- [79] R. G. R. Bacon und J. Kuchling,
J. Chem. Soc. 1964, 5609.
- [80] I. Brauman und W. C. Arcene,
J. Amer. Chem. Soc. 92, 5961 (1970).

Lebenslauf

Name:	Hans Blumenstock
Geboren:	18.4.1946 in Nürnberg
Eltern:	Johann Blumenstock, Bäckermeister (gest. 4.10.1974) und Christine Barbara Blumenstock, geborene Haspel
1952 - 1960	Volksschule
1960 - 1963	Berufsschule
1960 - 1965	Bäckerlehre und Gesellenzeit
1963 - 1966	Berufsaufbauschule
1966 - 1969	Nürnberg-Kolleg (Hochschulreife)
SS 1969	Beginn des Chemiestudiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Juni 1972	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
WS 1972	Beginn des Pharmaziestudiums
April 1974	Erster Abschnitt der pharmazeutischen Prüfung
Mai 1976	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Juli 1976	Diplomarbeit bei Prof.Dr.F.L.Dickert
- Mai 1977	am Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Juni 1977	Beginn der Dissertation
Nov. 1978	Zweiter Abschnitt der pharmazeutischen Prüfung
Dez. 1980	Beginn des dritten Abschnitts der pharmazeutischen Ausbildung

